



Comportement à long terme, caractérisation opérationnelle et évaluation environnementale des contaminants organiques des sédiments de dragage

Benoit Charrasse

► To cite this version:

Benoit Charrasse. Comportement à long terme, caractérisation opérationnelle et évaluation environnementale des contaminants organiques des sédiments de dragage. Chimie analytique. Université d'Aix-Marseille, 2013. Français. NNT : . tel-00948250

HAL Id: tel-00948250

<https://theses.hal.science/tel-00948250>

Submitted on 17 Feb 2014

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

UNIVERSITÉ d'AIX-MARSEILLE

**Comportement à long terme, caractérisation opérationnelle et
évaluation environnementale des contaminants organiques des
sédiments de dragage**

THÈSE

Présentée et soutenue par

Benoit Charrasse

Pour obtenir le grade de Docteur en Science de l'Université d'Aix-Marseille

Discipline : **Science de l'Environnement**

Le 16 décembre 2013 devant la commission d'examen

Rapporteurs :	M. Pierre Benoit M. Arno Heeren de Oliveira	Chercheur INRA – Versailles Grignon Professeur - Université Federal de Minas Gerais (Brésil)
Examineur :	Mme. Céline Tixier	Chercheur Ifremer - Nantes
Directeur de thèse :	M. Pierre Doumenq	Professeur - Université Aix-Marseille
Co-directeur de thèse :	M. Pierre Hennebert	Chercheur INERIS - Aix-Marseille

Avant-Propos

Ce travail de recherche de trois ans a été mené entre l'INERIS dans l'unité de COSM (Comportement des contaminants dans les Sols et les Matériaux) et le LCE dans l'équipe MPO à Aix-en-Provence. Il a été réalisé dans le cadre de l'École Doctorale Sciences de l'Environnement (ED251/EDSE) de l'université d'Aix-Marseille. Cette thèse a été conduite sous la direction du Professeur Pierre Doumenq de l'université d'Aix-Marseille et de Pierre Hennebert, Ingénieur d'études et de recherche à l'INERIS. Ce travail a bénéficié du support financier du Conseil Régional de Provence-Alpes Côtés d'Azur (PACA), de l'Agence de l'eau Rhône-Méditerranée et Corse et de l'INERIS.

Je tiens à remercier tous ceux qui m'ont permis et/ou conduit à réaliser ce travail passionnant et enrichissant d'un point de vue scientifique et personnel.

Tout d'abord, je tiens à remercier très fortement Céline Tixier sans qui tout ce travail n'aurait pu être fait. Je tiens à la remercier parce qu'elle a toujours été disponible pour me conseiller et répondre à mes interrogations. Un très grand merci pour son professionnalisme exemplaire et pour sa gentillesse et son soutien.

Un grand merci à Pierre Doumenq et Pierre Hennebert pour m'avoir permis de réaliser cette thèse et pour avoir eu confiance en mon travail.

Je remercie également Benoit Hazebrouck et Roger Revalor (responsables d'unité et délégué régional) pour m'avoir accordé leur confiance et accueilli dans l'unité COSM de l'INERIS.

Merci à Gilbert Mille et Marie Maillet, jeunes et beaux retraités pour leur soutien et leur sourire.

Je remercie Laure Malleret pour ses heures de discussion dans la voiture, lorsque nous étions coincés dans les embouteillages, pour son soutien et pour sa gentillesse.

Mes remerciements s'adressent également à Laurence Asia et Stéphanie Lebarillier de l'équipe MPO qui m'ont formé à l'analyse des contaminants organiques, à Pauline Molina de l'INERIS qui m'a aidé dans la préparation des échantillons et la réalisation d'essais, à Karine Moisan de l'IFREMER (unité RBE-BE-LBCO) qui m'a initié à l'utilisation des échantillonneurs passifs, à Arnaud Papin de l'INERIS (unité CARA) pour m'avoir permis de réaliser quelques analyses spécifiques. Je les remercie pour le savoir qu'ils m'ont transmis, leur disponibilité, leur soutien et pour leur accueil chaleureux.

Je remercie également Fabrice Quiot de l'INERIS, Patrick Höhener, Anne Piram et Pascal Wong-Wah-Chung de l'université d'Aix-Marseille (unité LCE) pour m'avoir accordé de leur temps et pour leurs contributions précieuses.

Les résultats obtenus ici sont aussi le travail de plusieurs stagiaires à qui j'adresse ma reconnaissance : François Vangioni et Mélissa Montgaillard. Je remercie aussi également tous les doctorants du laboratoire MPO : Fehmi, Fred, Dedel, Moussa, Ralik et Yudhis.

J'adresse également un grand merci à Marie Spiandore et Agnès Crespy pour leur temps passé à la relecture du document, mais également parce que ce sont deux personnes formidables.

Merci à Romain Achard, jeune docteur de l'INERIS, pour son soutien.

Je remercie bien sûr Max Bresson et Jean-François Barbion pour leur aide, mais également pour leur bonne humeur.

Merci à mon Bibi qui a su me supporter, m'encourager pendant ces trois années de thèse, merci à mes colocataires et à mes amis pour leur amitié.

Pour finir j'aimerais remercier mes parents pour leur soutien moral et financier tout au long de mes études. Je remercie également tous ceux que j'aime.

Pardon à tous ceux que j'ai oubliés ou que je n'ai pas cités...

Enfin, Merci à tous ceux qui sauront tirer le meilleur de ce travail.

A la mémoire de Frans Milders

*“Tout ce qui est simple est
faux, tout ce qui est
compliqué est inutile”*

Paul Valéry

Table des matières

Chapitre I – Etude bibliographique

Introduction	10
1. La problématique des sédiments de dragage	11
1.1. Principales contaminations présentes dans les sédiments	11
1.2. Cadre réglementaire nationale et internationale pour le dragage	15
1.3. Quantité de sédiments dragués en France	18
1.4. Statut des sédiments dragués	19
1.5. Principale filière de gestion à terre	23
1.6. Positionnement de l'étude par rapport à l'ensemble d'un projet de dragage	25
2. Devenir des contaminants organiques hydrophobes dans les sédiments	28
2.1. Processus de sorption des contaminants organiques dans les sédiments	28
2.2. Processus de dégradation des composés étudiés	66
3. Importance de la composition des sédiments et des mécanismes de sorption pour une gestion plus fine des sédiments dragués	76
3.1. Préambule	76
3.2. Enjeux pour la gestion à terre des sédiments contaminés	78
4. Objectifs scientifiques et structure du document	86

Chapitre II – Les sédiments étudiés et leurs caractéristiques

Introduction	92
1. Origines des sédiments étudiés	93
2. Préparation des sédiments	96
3. Caractéristiques physico-chimiques des sédiments	97
3.1. pH	97
3.2. Granulométrie	97
3.3. Caractérisation de la matière organique	99
3.4. Caractérisation des phases minérales	101
3.5. Bilan de la contamination des sédiments étudiés	102
Conclusion	118

Chapitre III – Simulation de vieillissement en laboratoire et suivi des teneurs en contaminants au cours du temps

Introduction	122
1. Etude bibliographique sur le vieillissement des sédiments	123
2. Protocole expérimental mis en œuvre	126
2.1. Définition des régimes hydriques	126
2.2. Dispositif expérimental	126
2.3. Contrôle de la teneur massique en eau dans les dispositifs de vieillissement	130
2.4. Synthèse	130
3. Evolution des teneurs en composés selon les conditions de stockage des sédiments de dragage	131

3.1. Evolution en condition aérobie	131
3.2. Evolution en condition anoxique	151
Conclusion	152

Chapitre IV– Détermination des fractions labiles et récalcitrantes pour les sédiments étudiés

Introduction	157
1. Fractions accessibles et récalcitrantes	158
1.1. Mécanismes et modèles de désorption	158
1.2. Facteurs influençant la désorption	160
1.3. Comment mesurer les cinétiques de désorption des COH	162
2. Stratégie de l'étude	166
3. Détermination des fractions accessibles et récalcitrantes	167
3.1. Méthode expérimentale	167
3.2. Résultats	169
Conclusion	200

Chapitre V– Détermination des coefficients de partage des hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP) et des polychlorobiphényles (PCB) pour les sédiments étudiés

Introduction	206
1. Les échantillonneurs passifs	208
1.1. Introduction	208
1.2. Principes des échantillonneurs passifs	210
1.3. Détermination des concentrations en COH dans les eaux interstitielles par échantillonnage passif	212
2. Stratégie de l'étude	220
3. Détermination expérimentale du K_d basée sur l'utilisation des membranes LDPE	221
3.1. Méthodes expérimentales	221
3.2. Résultats et discussion	227
3.3. Exemple d'utilisation des K_d pour la valorisation des sédiments contaminés pour un scénario de stockage à terre	292
Conclusion	297

Chapitre VI– Détermination de l'émission des contaminants organiques pour les sédiments étudiés

Introduction	303
1. Emission et transport des COH	307
1.1. Conformation physique de la MOD et des complexes MOD-COH	307
1.2. Facteurs influençant l'émission de MOD	313
1.3. Etude de l'émission et du transfert pour l'étude du risque	316
1.4. Méthodes d'étude de l'émission pour divers matériaux	317
2. Stratégie de l'étude	320
3. Essai de percolation pour la détermination de l'émission	321

3.1.	Méthode expérimentale	321
3.2.	Interprétation des concentrations et quantités cumulées émises	322
3.3.	Résultats et discussion	324
4.	Mise en évidence d'un transport colloïdal par des essais de lixiviation	348
4.1.	Protocole expérimental	348
4.2.	Résultats et discussion	349
4.3.	Synthèse sur l'effet du pH	357
5.	Utilisation des valeurs de percolation pour la valorisation des sédiments en stockage à terre	358
5.1.	Principe	358
5.2.	Configuration du scénario	360
5.3.	Simulations et résultats	362
Conclusion		365
 Conclusion générale		 368
 Références		 376
 Annexes		 413

Liste des Figures

Chapitre I – Etude bibliographique

Figure 1-1 : Utilisation des sédiments dragués selon différents scénarii d'après Holm (2013).	24
Figure 1-2 : Différentes étapes de la gestion des sédiments contaminés d'après Holm (2013).	25
Figure 1-3 : Modèle conceptuel des domaines de sorption des géosorbants. Les lettres dans les cercles représentent les mécanismes de sorption décrits dans le Tableau 1-6. Les domaines de sorption des géosorbants comprennent des sorbants de type : matière organique, résidu de combustion comme la suie, NAPL et argiles et oxydes d'après Luthy <i>et al.</i> (1997).	35
Figure 1-4 : Modèle d'association organo-minérale : complexe argilo-humique dans les sols d'après Paul et Clark (1989).	38
Figure 1-5 : Schéma illustrant l'évolution des caractéristiques de la MO au cours de son altération d'après Hammes <i>et al.</i> (2007).	40
Figure 1-6 : Influence des trous (« hole ») sur la sorption et la désorption des COH. La présence d'une matière organique gonflante (vitreuse) est potentiellement responsable des hystérésis observées. Schéma inspiré et redessiné d'après Pan <i>et al.</i> (2008).	47
Figure 1-7 : Voie métabolique haute dans la dégradation aérobie du naphtalène d'après Bertrand <i>et al.</i> (2012).	70
Figure 1-8 : Séquences d'altération des hydrocarbures pétroliers d'après Bertrand <i>et al.</i> (2012).	75
Figure 1-9 : Concentration dans l'eau interstitielle actuellement disponible et fractions potentiellement disponibles en relation avec les méthodes analytiques employées. La taille des rectangles ne représente pas de façon réaliste le pourcentage des fractions dans un sédiment contaminé d'après Brand <i>et al.</i> (2012).	77
Figure 1-10 : Courbes théoriques pour trois classes de contaminants dans les sols et sédiments d'après Stokes <i>et al.</i> (2006).	82
Figure 1-11 : Evolution des fractions des contaminants organiques dans le temps pour une matrice sédimentaire d'après Semple <i>et al.</i> (2003).	83

Chapitre II – Les sédiments étudiés et leurs caractéristiques

Figure 2-1 : Localisation des sédiments étudiés	95
Figure 2-2 : Tamisage et homogénéisation des sédiments	96
Figure 2-3 : Répartition granulométrique des cinq sédiments selon cinq fractions (Argiles, limons fins, limons grossiers, sables fins, sables grossiers).	98
Figure 2-4 : Profil des concentrations en 15 HAP (somme de la concentration en benzo[b]fluoranthène et en benzo[k]fluoranthène) dans les cinq sédiments étudiés.	104
Figure 2-5 : Distribution des HAP (% de la somme des 16 HAP) dans les sédiments en fonction du nombre de cycles aromatiques.	105
Figure 2-6 : Graphique représentant (A) l'anthracène/ $\Sigma 178$ (An/ $\Sigma 178$), (B) le benz[a]anthracène/ $\Sigma 228$ (BaAN/ $\Sigma 228$) et (C) l'Indeno[1,2,3,c,d]pyrène/(Indeno[1,2,3,c,d]pyrène + Benzo[ghi]perylène) (Ipy/(Ipy + Bpèr)) en fonction du ratio fluoranthène/(fluoranthène + pyrène) (Fl/ $\Sigma 202$).	108
Figure 2-7 : Profil des concentrations en 7 PCB indicateurs dans les cinq sédiments étudiés	110
Figure 2-8 : Distribution des PCB (% de la somme des PCB identifiés) dans les sédiments en fonction du nombre de chlores (de 3 à 4 et de 5 à 7 chlores).	112
Figure 2-9 : Représentation des différentes fractions $>C_{10}-C_{16}$, $>C_{16}-C_{22}$, $>C_{22}-C_{28}$, $>C_{28}-C_{34}$ et $>C_{34}-C_{40}$ sur le total de contamination en hydrocarbure ($C_{10}-C_{40}$).	113
Figure 2-10 : Fractionnement de la matière organique extractible pour les cinq sédiments étudiés.	114
Figure 2-11 : Chromatogramme de fraction F1 du sédiment de Lens.	115
Figure 2-12 : Chromatogramme de fraction F1 du sédiment de Dunkerque.	116

Chapitre III – Simulation de vieillissement en laboratoire et suivi des teneurs en contaminants au cours du temps

Figure 3-1 : Photographie des sédiments en condition saturée, mise en pot en verre de 4 L (A) et du lieu de stockage (B).	127
Figure 2-2 : Dispositif utilisé pour la mesure de la capacité de rétention des sédiments étudiés.	128
Figure 3-3 : Photographie du dispositif expérimental de vieillissement mis en place pour les sédiments soumis au régime hydrique entre 40 et 60% de la CR.	130
Figure 3-4 : Suivi de la teneur en eau (%) dans les sédiments de Marseille, Lens et Evry durant l'essai de vieillissement en condition aérobie.	132
Figure 3-5 : Evolution du pH des cinq sédiments en fonction de la durée de l'essai en condition oxydante.	133
Figure 3-6 : Evolution du eH des cinq sédiments en fonction de la durée de l'essai en condition oxydante.	134
Figure 3-7 : Evolution de la conductivité des cinq sédiments en fonction de la durée de l'essai en condition oxydante.	135
Figure 3-8 : Evolution des concentrations en HAP pour les sédiments de Marseille, Lens et Evry vieillis en condition oxydante au temps t=0, 30, 90, 180, 360 et 540 jours.	137
Figure 3-9 : Comparaison des concentrations en quelques HAP (pyrène, phénanthrène, benz[a]anthracène, benzo[a]pyrène, benzo[g,h,i]perylène) observés dans le temps (essais de vieillissement en condition aérobie) aux valeurs modélisées selon la prise en compte d'une valeur de $T_{1/2}$ minimum et maximum. La zone en vert représente le domaine de dégradabilité des composés. Les lignes en pointillés modélisent l'évolution des concentrations en HAP selon les valeurs minimales et maximales de $T_{1/2}$.	141
Figure 3-10 : Evolution des concentrations en PCB et des écarts types associés pour les sédiments de Marseille, Lens et Evry vieillis en condition oxydante au temps t=0, 30, 90, 180, 360 et 540 jours.	143
Figure 3-11 : Comparaison des concentrations en PCB 118 obtenus par les essais de vieillissement en condition oxique, en fonction du temps. La ligne en pointillés modélise une biodégradation selon l'équation 3-2 pour une valeur de $T_{1/2}$ fixe (2190 jours).	145
Figure 3-12 : Evolution des concentrations en HCT pour les cinq sédiments vieillis en condition oxydante au temps t=0, 30, 90, 180, 360 et 540 jours. Moyennes réalisées sur triplicat avec écarts-types.	146
Figure 3-13 : Représentation des WI des cinq sédiments étudiés sur l'échelle de maturation des HCT d'après Wang <i>et al.</i> (1995).	150
Figure 3-14 : Positionnement des sédiments étudiés (cadre rouge) selon l'évolution des fractions des contaminants organiques dans le temps pour une matrice sédimentaire d'après Semple <i>et al.</i> (2003).	153

Chapitre IV– Détermination des fractions labiles et récalcitrantes pour les sédiments étudiés

Figure 4-1 : Molécule de cyclodextrine (www.macherey-nagel.com)	165
Figure 4-2 : Dispositif de récupération du Tenax TA pour les essais de désorption.	168
Figure 4-3 : Pourcentage de HAP extrait par le Tenax TA des sédiments de Marseille (■), de Dunkerque (■), de Lens (■), de NB (■) et d'Evry (■) pour 1464 heures d'expérimentation.	171
Figure 4-4 : Quantité extraite de HAP en fonction de la durée de l'expérimentation pour le sédiment de NB. Figure A pour les HAP avec un $\log K_{ow} < 4,6$ et Figure B pour les HAP avec un $\log K_{ow} > 4,6$.	172
Figure 4-5 : Teneurs cumulées en HAP (A) et en PCB (B) désorbées des sédiments de Marseille (■), de Dunkerque (■), de Lens (■), de NB (■) et d'Evry (■) par des extractions au Tenax TA.	173
Figure 4-6 : Modélisation des cinétiques de désorption par du Tenax TA pour quelques HAP et PCB pour le sédiment de NB.	175

Figure 4-7 : Représentation des constantes de désorption ($\log k_d$) pour le compartiment rapidement désorbables en fonction du $\log K_{ow}$ pour les sédiments de Marseille (◆), de Dunkerque (■), de Lens (▲), de NB (×) et d'Evry (✕). Le graphique A présente les résultats pour les HAP et le graphique B pour les PCB	177
Figure 4-8 : Distribution de quelques HAP sur les fractions rapidement (■), lentement (■) et très lentement (■) désorbées pour les cinq sédiments étudiés. Avec Naph pour le naphthalène, F pour le fluorène, An pour l'anthracène et BaAN pour le benzo[a]anthracène.	181
Figure 4-9 : Distribution de quelques PCB sur les fractions rapidement (■), lentement (■) et très lentement (■) désorbées pour les cinq sédiments étudiés.	181
Figure 4-10 : Comparaison des teneurs cumulées en HAP (A) et en PCB (B) désorbées entre les sédiments frais et maturés (Marseille, Evry et Lens) par des extractions au Tenax TA.	185
Figure 4-11 : Comparaison des distributions des fractions rapidement (■-frais, ■-vieillis), lentement (■-frais, ■-vieillis) et très lentement (■-frais, ■-vieillis) désorbées entre les sédiments frais et vieillis pour quelques HAP.	189
Figure 4-12 : Comparaison des distributions des fractions rapidement (■-frais, ■-vieillis), lentement (■-frais, ■-vieillis) et très lentement (■-frais, ■-vieillis) désorbées entre les sédiments frais et vieillis pour les 7 PCB indicateurs.	190
Figure 4-13 : Positionnement des sédiments par connaissance des fractions émissibles et récalcitrantes selon le schéma conceptuel de l'évolution des contaminants hydrophobes dans les sédiments d'après Stokes <i>et al.</i> (2006).	201
Figure 4-14 : Etude technico-économique simplifiée pour des sédiments dragués en considérant deux cas ; cas n°1- mise en dépôt dans un CSDD ; cas n°2 – valorisation des sédiments après leur caractérisation par des méthodes analytiques.	202

Chapitre V– Détermination des coefficients de partage des hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP) et des polychlorobiphényles (PCB) pour les sédiments étudiés

Figure 5-1 : Principaux milieux d'application des échantillonneurs passifs utilisés pour la mesure de la qualité de différents compartiments de l'environnement entre 1999 et mi-2009 d'après Zabiegała <i>et al.</i> (2010).	209
Figure 5-2 : Gamme d'utilisation de plusieurs échantillonneurs passifs en fonction du $\log K_{ow}$ d'après Vrana <i>et al.</i> (2005). LDPE : Low Density Polyethylene, SPMD : Semi Permeable Membrane Device, SPME : Solid-Phase Micro-Extraction, PDB : Passive Diffusion Bag Samplers, MESCO : Membrane Enclosed Sorptive Coating Sampler, PISCES : Passive In Situ Concentration Extraction Sampler, POCIS : Polar Organic Compounds Integrative Sampler, TRIMPS : TRIMethylpentane solvent passive Sampler, TLC : Thin Layer Chromatography, TWA : Time Weighted Average.	209
Figure 5-3 : Diffusion dans les différents compartiments d'un échantillonneur passif.	210
Figure 5-4 : L'échantillonnage passif s'opère selon deux régimes ; cinétique et à l'équilibre d'après Booij et Smedes (2007).	211
Figure 5-5 : Photographie d'un échantillonneur passif de type SPMD	214
Figure 5-6 : Représentation des composés natifs (■) et des PRC utilisés (■) pour les HAP et les PCB selon le $\log K_{ow}$ des composés.	222
Figure 5-7 : Agitateur rotatif utilisé dans les essais d'accumulation des contaminants sur les membranes LDPE.	224
Figure 5-8 : Box plot des rendements obtenus pour les étalons de rendement pour les HAP.	228
Figure 5-9 : Box plot des rendements des étalons de rendement pour les PCB.	228
Figure 5-10 – Cinétiques d'accumulation de quelques HAP sur LDPE pour le sédiment de NB. Naphthalène (Naph - $\log K_{ow}$ = 3,37), Acénaphthylène (ACNY - $\log K_{ow}$ = 4,07), Acénaphthène (ACN- $\log K_{ow}$ = 3,92), Fluorène (F- $\log K_{ow}$ = 4,18), Phénanthrène (Ph- $\log K_{ow}$ = 4,46), Anthracène (An- $\log K_{ow}$ = 4,54), Fluoranthène (Fl- $\log K_{ow}$ = 5,22), Pyrène (Py- $\log K_{ow}$ = 5,18), Chrysène (Chr- $\log K_{ow}$ = 5,91), Benz[a]anthracène (BaAn- $\log K_{ow}$ = 5,61).	230

- Figure 5-11 – Cinétiques d'accumulation des PCB sur LDPE pour le sédiment de NB. PCB 28 ($\log K_{ow}=5,67$), PCB 41 ($\log K_{ow}=5,69$), PCB 48 ($\log K_{ow}=5,78$), PCB 52 ($\log K_{ow}=5,84$), PCB 60 ($\log K_{ow}=6,11$), PCB 70 ($\log K_{ow}=6,20$), PCB 87 ($\log K_{ow}=6,29$), PCB 95 ($\log K_{ow}=6,13$), PCB 101 ($\log K_{ow}=6,35$), PCB 118 ($\log K_{ow}=6,74$). 231
- Figure 5-12 : Modélisation de l'accumulation de 4 HAP dans les membranes pour le sédiment de Lens selon l'équation 5-14 par le logiciel SigmaPlot® (▼ chrysène, ○ pyrène, ● phénanthrène, Δ dibenz[*a,h*]anthracène). Les coefficients de corrélation respectifs sont 0,975 ; 0,965 ; 0,978 et 0,981. 232
- Figure 5-13 : Constante d'échange ($\log k_e$) en fonction du $\log K_{ow}$ pour les cinq sédiments pour les HAP (■), les PRC-HAP (□), les PCB (▲) et les PRC-PCB (△). 233
- Figure 5-14 : $\log k_e$ des PRC-HAP dans les membranes LDPE pour les sédiments d' Evry (□), de Dunkerque (○), de Lens (△), de Marseille (×) et de NB (◇). 234
- Figure 5-15 : $\log k_e$ des PRC-PCB dans les membranes LDPE pour les sédiments d' Evry (□), de Dunkerque (○), de Lens (△), de Marseille (×) et de NB (◇). 235
- Figure 5-16 : Facteurs de distribution (DF) obtenus pour les PRC-HAP (■) et pour les PRC-PCB (▲) en fonction du $\log K_{ow}$ pour le sédiment de Lens. Les lignes horizontales présentent les DF fixes de 0,1 et 0,3, limite pour les HAP et les PCB, respectivement. 237
- Figure 5-17 : Empreinte des concentrations en HAP dans l'eau interstitielle et dans les sédiments. Les barres verticales en gris clair et en gris foncé représentent, respectivement, les concentrations sur solide et sur liquide. 241
- Figure 5-18 : Empreinte des concentrations en PCB dans l'eau interstitielle et dans les sédiments. Les barres verticales en gris clair et en gris foncé représentent, respectivement, les concentrations sur solide et sur liquide. 242
- Figure 5-19 : Coefficients de partage de 11 HAP obtenus pour les cinq sédiments étudiés. 243
- Figure 5-20 : Coefficients de partage de 15 PCB obtenus pour les 5 sédiments étudiés. 244
- Figure 5-21 : Comparaison des valeurs expérimentales des K_{COT} avec des valeurs de la littérature pour les HAP. Les points en gris foncé représentent une moyenne des K_{COT} et les barres d'erreur correspondent à l'écart-type ($n=5$ sédiments). Les ronds en gris clair correspondent aux moyennes des K_{COT} retrouvés dans la littérature : McGroddy et Farrington (1995), Maruya *et al.* (1996), Jonker et Smedes (2000), Jonker et Koelmans (2001), Khim *et al.* (2001), Booij *et al.* (2003a), Lohmann *et al.* (2005), Hawthorne *et al.* (2006), Khalil *et al.* (2006), Lu *et al.* (2006), Oen *et al.* (2006a) et Arp *et al.* (2009). Les lignes en pointillés représentent les valeurs minimales et maximales de la littérature. 245
- Figure 5-22 : Comparaison des valeurs expérimentales des K_{COT} avec des valeurs de la littérature pour les PCB. Les points en gris foncé représentent une moyenne des K_{COT} et les barres d'erreur correspondent à l'écart-type. Les ronds en gris clair correspondent aux moyennes des K_{COT} retrouvés dans la littérature : Jonker et Smedes (2000), Jonker et Koelmans (2001), Booij *et al.* (2003a) et Cornelissen *et al.* (2008a). Les lignes en pointillés représentent les valeurs minimales et maximales de la littérature. 245
- Figure 5-23 : Représentation des valeurs de $\log K_d$ pour les HAP (▲) et les PCB (■) selon les valeurs de $\log K_{ow}$ des composés cibles pour chaque sédiment étudié. 246
- Figure 5-24 : Représentation de $\log K_d$ en fonction du degré de chloration des PCB pour le sédiment de Marseille. Les chiffres indiqués en indice correspondent au nombre d'atomes de chlores en position ortho. 249
- Figure 5-25 : ACP réalisées sur les K_d obtenus pour les HAP et les PCB en considérant la fraction de carbone organique, les fractions d'acides humiques (dont l'humine, les acides fulviques, neutres, hydrophiles et humiques), la fraction de Black carbon, la quantité en contaminants totaux en HAP, PCB, HCT, et la granulométrie des différents sédiments. 251
- Figure 5-26 : Variation du $\log K_d$ en fonction du $\log K_{ow}$ pour le sédiment de Lens. Les points correspondent aux valeurs expérimentales et la droite en pointillés correspond aux valeurs calculées selon le modèle de Karickhoff *et al.* (1979). 254
- Figure 5-27 : Représentations des K_d modélisés en fonction des K_d expérimentaux déterminés pour les HAP. La ligne en continu est la ligne 1:1. La ligne à l'extérieur correspond à l'intervalle de

confiance convenable pour un facteur 30 ($\approx 1,5$ de magnitude), la ligne intermédiaire correspond à l'intervalle de confiance convenable pour un facteur 10 (1 de magnitude).	260
Figure 5-28 : Représentations des K_d modélisés (HAP) en fonction des K_d expérimentaux déterminés pour les cinq sédiments selon les méthodes 4 et 9.	262
Figure 5-29 : Représentations des K_d modélisés en fonction des K_d expérimentaux déterminés pour les PCB. La ligne en continu est la ligne 1:1. La ligne à l'extérieur correspond à l'intervalle de confiance convenable pour un facteur 30 ($\approx 1,5$ de magnitude), la ligne intermédiaire correspond à l'intervalle de confiance convenable pour un facteur 10 (1 de magnitude).	265
Figure 5-30 : Représentations des K_d modélisés en fonction des K_d expérimentaux déterminés pour les PCB pour les cinq sédiments selon les méthodes 21 et 22. Le modèle utilisé est un modèle triphasique considérant la MOA, le BC et l'Oil comme phases de sorption.	267
Figure 5-31 : Représentations des K_d modélisés (modèles empiriques) en fonction des K_{COT} expérimentaux déterminés pour les HAP. La ligne en continu est la ligne 1:1. La ligne à l'extérieur correspond à l'intervalle de confiance convenable pour un facteur 30 ($\approx 1,5$ de magnitude), la ligne intermédiaire correspond à l'intervalle de confiance convenable pour un facteur 10 (1 de magnitude).	270
Figure 5-32 : Représentations des K_d modélisés (modèles empiriques) en fonction des K_d expérimentaux déterminés pour les PCB. La ligne en continu est la ligne 1:1. La ligne à l'extérieur correspond à l'intervalle de confiance convenable pour un facteur 30 ($\approx 1,5$ de magnitude), la ligne intermédiaire correspond à l'intervalle de confiance convenable pour un facteur 10 (1 de magnitude).	272
Figure 5-33 : Régressions Log K_{BC} -Log K_{OW} et Log K_{Oil} -Log K_{OW} obtenus à partir des ANOVA pour les HAP en comparaison avec les régressions de la littérature (cf. Tableau 5-7).	275
Figure 5-34 : Régressions Log K_{BC} -Log K_{OW} et Log K_{Oil} -Log K_{OW} obtenus à partir des ANOVA pour les PCB en comparaison avec les régressions de la littérature (cf. Tableau 5-7).	277
Figure 5-35 : Distribution des HAP et des PCB sur les différentes phases de sorbant : la MO Amorphe (■), les hydrocarbures vieillis (■) et le BC (■) pour le sédiment de Marseille.	279
Figure 5-36 : Comparaisons des constantes d'échanges entre les essais réalisés sur les sédiments frais (évidé) et les sédiments maturés (noir) pour la détermination des coefficients de partage. Les Figures à gauche présentent les résultats pour les HAP et à droite pour les PCB.	281
Figure 5-37 : Comparaison des Log K_d entre les sédiments frais (vert) et les sédiments maturés (gris) pour les HAP (sédiment de Marseille). Une différence significative entre les Log K_d est désignée par le symbole * ($\alpha = 0,05$).	285
Figure 5-38 : Comparaison des Log K_d entre les sédiments frais (vert) et les sédiments maturés (gris) pour les PCB (sédiment de Marseille). Une différence significative entre les Log K_d est désignée par le symbole * ($\alpha = 0,05$).	285
Figure 5-39 : Ratios entre les Log K_d des sédiments maturés et frais pour les HAP (A) et les PCB (B) en fonction du Log K_{ow} .	286
Figure 5-40 : Evolution des C_{eau} en HAP (A) et en PCB (B) entre les sédiments frais et maturés pour le sédiment de Marseille.	287
Figure 5-41 : Schéma conceptuel d'un scénario de stockage de sédiments dragués contaminés à proximité d'un cours d'eau pour une évaluation des risques écologiques.	295

Chapitre VI– Détermination de l'émission des contaminants organiques pour les sédiments étudiés

Figure 6-1 : Distributions des tailles des différents types de colloïdes et particules présents dans l'environnement d'après Lead et Wilkinson (2007).	304
Figure 6-2 : Représentation schématique des possibles conformations de la MOD selon différents pH d'après Pan <i>et al.</i> (2007).	311
Figure 6-3 : Log K_{DOC} selon le Log K_{ow} pour les HAP et les PCB selon la littérature. Avec (1) Burkhard, (2000), (2) Poerschmann et Kopinke (2001), (3) Ter Laak <i>et al.</i> (2005), (4) Krop <i>et al.</i> (2001), (5) Durjava <i>et al.</i> (2006).	313

Figure 6-4 : Représentation schématique des essais de percolation selon la norme NF CEN/TS 14405.	322
Figure 6-5 : Illustration théorique des différents cas de figures obtenus par colonne de percolation. Cas n° 1 (relation linéaire) : contrôle par la solubilité, cas n°2 (relation décroissante): contrôle par la disponibilité.	322
Figure 6-6 : Essais de percolation réalisée dans le laboratoire ARDEVIE.	323
Figure 6-7 : Concentration en fluorène et en pyrène dans les percolats pour les cinq sédiments étudiés.	325
Figure 6-8 : Evolution des concentrations en 5 HAP dans les percolats en fonction des rapports L/S pour le sédiment de NB et de Lens.	326
Figure 6-9 : Emission en quelques HAP des cinq sédiments sur colonne de percolation, exprimée en quantité cumulée selon le rapport L/S.	331
Figure 6-10 : Evolution des concentrations en carbone organique dissous (COD), acides humiques (HA), acides fulviques (FA), composés hydrophobes neutres (HON) et composés hydrophiles (Hy) dans les percolats en fonction des rapports L/S pour le sédiment de NB et de Lens.	332
Figure 6-11 : Evolution des quantités en carbone organique dissous (COD), acides humiques (HA), acides fulviques (FA), composés hydrophobes neutres (HON) et composés hydrophiles (Hy) dans les percolats en fonction des rapports L/S pour le sédiment de NB et de Lens.	333
Figure 6-12 : Quelques résultats de corrélation entre les concentrations en HAP et les concentrations en COD et en HA dans les percolats.	334
Figure 6-13 : Concentrations et quantité en cinq PCB émis en percolation pour le sédiment de Marseille.	336
Figure 6-14 : Représentation des résultats des tests de corrélation entre les concentrations en PCB 118, 138 et 153 et la concentration en HON dans les percolats (Sédiment de Marseille).	337
Figure 6-15 : Concentrations et quantités émises en HCT par les cinq sédiments en fonction du rapport L/S.	338
Figure 6-16 : Comparaison des concentrations obtenues par LDPE ($[C_{\text{eau,LDPE}}]$) et par percolation ($[C_{\text{eau, percolation}}]$) pour les HAP. Les valeurs pour les essais de percolation sont issues de la première fraction ($L/S=0,1 \text{ L.kg}^{-1}$).	340
Figure 6-17 : Comparaison des concentrations dans l'eau porale obtenues par LDPE ($[C_{\text{eau,LDPE}}]$) et par percolation ($[C_{\text{eau, percolation}}]$) pour les PCB. Les valeurs pour les essais de percolation sont issues de la première fraction ($L/S=0,1 \text{ L.kg}^{-1}$).	341
Figure 6-18 : Comparaison des concentrations dans l'eau porale obtenues par LDPE ($[C_{\text{eau,LDPE}}]$) et par percolation ($[C_{\text{eau, percolation}}]$) et par modélisation selon l'équation de Karickhoff ($[f_{\text{co}}K_{\text{co}}]$) pour les HAP.	343
Figure 6-19 : Comparaison des concentrations dans l'eau porale obtenues par LDPE, par percolation et par modélisation selon l'équation de Karickhoff pour les PCB.	344
Figure 6-20 : Concentrations en HAP en fonction du rapport L/S pour les HAP. Essais réalisées sur les sédiments maturés.	345
Figure 6-21 : Représentation schématique du protocole utilisé pour les essais de lixiviation.	349
Figure 6-22 : Concentrations dans les lixiviats en COD et de son fractionnement en HA, FA, HON, Hy selon les pH testés pour les sédiments de Marseille, de NB et d'Evry (le pH central est le pH naturel du sédiment).	350
Figure 6-23 : Concentrations en quelques HAP dans les lixiviats selon les pH testés pour les cinq sédiments étudiés (le pH central est le pH naturel du sédiment).	352
Figure 6-24 : Représentations graphiques des essais de corrélations positives entre les quelques HAP et le COD et les HA.	353
Figure 6-25 : Proportion de HAP sous-forme libre (dans la phase dissoute) dans l'eau des essais de lixiviation pour différent pH.	355
Figure 6-26 : Concentrations en PCB dans les lixiviats selon les pH testés pour les sédiments de Marseille, de Lens et de NB (le pH central est le pH naturel du sédiment).	356
Figure 6-27 : Schéma conceptuel représentant un scénario de stockage à terre des sédiments contaminés proche d'un captage AEP.	361

Figure 6-28 : Illustration du gradient hydraulique pour le modèle représentant un dépôt de sédiment stocké à terre, traversé par une nappe phréatique. 362

Figure 6-29 : Panache de pollution atteint pour un régime de stabilité de nappe, résultats obtenus par un traceur parfait (A). Taux de dilution de la concentration selon la distance pour un régime de stabilité de nappe (à droite). 363

Liste des Tableaux

Chapitre I – Etude bibliographique

Tableau 1-1 : Principaux composés organiques présents dans les sédiments d'après Calow (1993).	12
Tableau 1-2 : Niveaux relatifs aux éléments et composés traces (de sédiment en poids sec analysé sur la fraction inférieure à 2 mm) pour les sédiments extraits de cours d'eau ou de canaux.	15
Tableau 1-3 : Niveaux relatifs aux éléments et composés traces (de sédiment en poids sec analysé sur la fraction inférieure à 2 mm) pour les sédiments marins ou estuariens.	16
Tableau 1-4 : Vue d'ensemble des importantes considérations à prendre en compte pour chaque phase d'un projet de gestion de sédiments contaminés	26
Tableau 1-5 : Comparaison des caractéristiques principales de la chimisorption et de la physisorption.	32
Tableau 1-6 : Mécanismes de sorption hypothétiques entre les contaminants organiques hydrophobes et les géosorbants d'après Luthy <i>et al.</i> (1997).	34
Tableau 1-7 : Caractéristiques de quelques matériaux organiques naturels d'après Weber <i>et al.</i> (2001) et Allen-King <i>et al.</i> (2002). ND : Non déterminé.	40
Tableau 1-8 : Formation, propriétés et identification de quelques types de BC d'après Ghosh <i>et al.</i> (2003).	49
Tableau 1-9 : Méthodes principalement utilisées dans la quantification du BC. Principes et possibles effets sur la quantification du BC d'après Hammes <i>et al.</i> (2008).	51
Tableau 1-10 : Comparatif entre l'approche « substance » et l'approche « matrice » pour l'évaluation des risques écologiques liés à la réutilisation de sédiments dragués d'après Perrodin <i>et al.</i> (2010).	81

Chapitre II – Les sédiments étudiés et leurs caractéristiques

Tableau 2-1 : Caractéristiques des matrices sédimentaires utilisées dans le cadre l'étude.	93
Tableau 2-2 : Valeurs et écarts types du pH à l'eau des sédiments étudiés.	97
Tableau 2-3 : Classement des cinq sédiments selon le triangle des textures.	98
Tableau 2-4 : Teneur en carbone organique total, en carbone inorganique dans les sédiments étudiés.	99
Tableau 2-5 : Pourcentage des fractions (HA, FA, HON, Hy et l'humine) normalisés à la matière organique totale des cinq sédiments étudiés.	100
Tableau 2-6 : Pourcentages de BC normalisés à la matière organique totale dans les cinq sédiments étudiés et écarts types.	101
Tableau 2-7 : Détermination des espèces minérales présentes à des teneurs supérieures à 5% en masse dans les cinq sédiments. La présence des minéraux dans les sédiments est représentée par une croix (X).	102
Tableau 2-8 : Concentrations et écarts-types des HAP dans les cinq sédiments étudiés. Les concentrations sont exprimées en $\mu\text{g.kg}^{-1}$.	103
Tableau 2-9 : Indices caractéristiques des origines des HAP dans l'environnement	105
Tableau 2-10 : Détermination des origines des HAP pour les cinq sédiments étudiés.	106
Tableau 2-11 : Concentration en PCB (PCB indicateurs) dans les cinq sédiments étudiés ($\mu\text{g.kg}^{-1}$ p.s.).	109
Tableau 2-12 : Concentrations en PCB retrouvées parmi les 76 recherchés dans les cinq sédiments. Les 7 congénères indicateurs sont indiqués en caractères gras.	111
Tableau 2-13 : Teneur en hydrocarbures totaux ($\text{C}_{10}\text{-C}_{40}$) et selon les fractions $>\text{C}_{10}\text{-C}_{16}$, $>\text{C}_{16}\text{-C}_{22}$, $>\text{C}_{22}\text{-C}_{28}$, $>\text{C}_{28}\text{-C}_{34}$ et $>\text{C}_{34}\text{-C}_{40}$.	112
Tableau 2-14 : Paramètres et résultats relatifs aux alcanes linéaires et ramifiés caractérisant les différentes origines des cinq sédiments étudiés.	117

Tableau 2-15 : Bilan des caractéristiques physico-chimiques des sédiments étudiés.	118
--	-----

Chapitre III – Simulation de vieillissement en laboratoire et suivi des teneurs en contaminants au cours du temps

Tableau 3-1 : Etude bibliographique pour la mise en place d'un essai de vieillissement. Présentation de quelques études ayant fait vieillir des sédiments et des sols.	123
Tableau 3-2 : Détermination de la CR (%) et des valeurs hautes et basses pour les essais de vieillissement des cinq sédiments	129
Tableau 3-3 : Comparaison des concentrations en HAP avec les écarts types associés entre le temps $t=0$ et $t=18$ mois pour les sédiments de Marseille, Lens et Evry.	136
Tableau 3-4 : Résultats des tests statistiques issus de la comparaison des concentrations en HAP entre le temps $t=0$ et $t=18$ mois pour les sédiments vieillis en condition aérobie.	138
Tableau 3-5 : Synthèse des informations relatives aux $T_{1/2}$ – Sols milieu aérobie et anaérobie d'après de Rollin et Quiot (2005).	140
Tableau 3-6: Résultats des tests statistiques issus de la comparaison des concentrations en PCB entre le temps $t=0$ et $t=18$ mois pour les sédiments vieillis en condition aérobie.	142
Tableau 3-7 : Temps de demi-vie des PCB selon les milieux eau, sédiments/sols et air d'après Dargnat et Fisson (2010).	144
Tableau 3-8 : Résultats des tests statistiques issus de la comparaison des concentrations en HCT entre le temps $t=0$ et $t=18$ mois pour les sédiments vieillis en condition aérobie.	146
Tableau 3-9 : Empreinte sur les n-alcanes permettant de mettre en évidence un vieillissement qui serait lié à la volatilisation ou à la biodégradation .	148
Tableau 3-10 : Valeurs des biomarqueurs permettant de mettre en évidence un vieillissement de la contamination en HCT	148
Tableau 3-11 : Résultats des indices de maturité (IW) des HCT pour les cinq sédiments selon Wang et al. (1995).	149

Chapitre IV– Détermination des fractions labiles et récalcitrantes pour les sédiments étudiés

Tableau 4-1 : Etudes ayant utilisées les modèles TFRC et THFRC	159
Tableau 4-2 : Méthodes les plus couramment utilisés pour réaliser les essais de désorption	163
Tableau 4-3 : Rendement d'extraction du Tenax TA pour les HAP.	169
Tableau 4-4 : Rendement d'extraction du Tenax pour les PCB.	170
Tableau 4-5 : Constantes de désorption pour le compartiment rapidement désorbables pour les HAP selon les cinq sédiments étudiés.	176
Tableau 4-6 : Constantes de désorption pour le compartiment rapidement désorbables pour les PCB selon les cinq sédiments étudiés.	176
Tableau 4-7 : Constantes de désorption pour le compartiment lentement et très lentement désorbables pour les HAP selon les cinq sédiments étudiés.	179
Tableau 4-8 : Constantes de désorption pour le compartiment lentement et très lentement désorbables pour les PCB selon les cinq sédiments étudiés.	180
Tableau 4-9 : Fractions minimales et maximales des HAP rapidement désorbée en comparaison avec des valeurs de la littérature.	182
Tableau 4-10 : Fractions minimales et maximales des PCB rapidement désorbée en comparaison avec des valeurs de la littérature.	183
Tableau 4-11 : Comparaison des constantes de désorption (k_{rap}) entre les sédiments frais et vieillis pour les HAP. Les HAP sont regroupés selon leur nombre de cycles aromatiques.	186
Tableau 4-12 : Comparaison des constantes de désorption (k_{rap}) entre les sédiments frais et vieillis pour les 7 PCB indicateurs.	187
Tableau 4-13 : Calcul du danger H14 aigu et H14 chronique en considérant la concentration totale ou disponible.	195

Tableau 4-14 : Conditions et référentiels selon plusieurs scénarii de valorisation des sédiments dragués.	197
Tableau 4-15 : Valeurs limites à ne pas dépasser en concentration totale selon l'arrêté du 28 octobre 2010 relatif aux installations de stockage de déchets inertes.	198
Tableau 4-16 : Somme des concentrations en 16 HAP et 7 PCB en considérant la concentration totale et en concentration « disponible » pour les cinq sédiments étudiés en comparaison au référentiel ISDI.	199

Chapitre V– Détermination des coefficients de partage des hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP) et des polychlorobiphényles (PCB) pour les sédiments étudiés

Tableau 5-1 : PRC utilisés pour les HAP et les PCB dans le cadre d'études similaires.	219
Tableau 5-2 : Gamme des concentrations (C_{eau}) en HAP et en PCB pour les HAP étudiés et les 7 PCB indicateurs. Le Tableau présente les minima et les maxima des C_{eau} en lien avec les sédiments.	239
Tableau 5-3 : Equations entre le coefficient de partage entre la matière organique amorphe et l'eau en fonction du $\log K_{ow}$ pour les HAP et les PCB.	253
Tableau 5-4 : Equations entre le coefficient de partage entre la matière organique condensée et l'eau en fonction du $\log K_{ow}$ pour les HAP et les PCB	255
Tableau 5-5 : Equations entre le coefficient de partage entre la phase NAPL et l'eau en fonction du $\log K_{ow}$ pour les HAP et les PCB.	256
Tableau 5-6 : Teneur en hydrocarbures (Oil), en COT et ratio Oil/COT des sédiments étudiés.	257
Tableau 5-7 : Relations entre le K_{BC} , K_{oil} et K_{ow} pour les HAP et les PCB.	258
Tableau 5-8 : Combinaisons possibles selon l'application du double ou triple domaine pour les HAP et les PCB. Chaque combinaison possible est reprise sous le nom de « Méthode ».	258
Tableau 5-9 : Pourcentages des données compris dans les intervalles de facteur 10 et 30, moyennes des écarts et écarts-types des écarts des modélisations des K_d pour les HAP.	261
Tableau 5-10 : Pourcentages des données compris dans les intervalles de facteur 10 et 30, moyennes des écarts et écarts-types des écarts des modélisations des $\log K_d$ pour les cinq sédiments selon les deux meilleures méthodes pour les HAP.	263
Tableau 5-11 : Pourcentages des données compris dans les intervalles de facteur 10 et 30, moyennes des écarts et écarts-types des écarts des modélisations des K_d pour les PCB.	265
Tableau 5-12 : Pourcentages des données compris dans l'intervalle de facteur 10 et 30, moyennes des écarts et écarts-types des écarts des modélisations des $\log K_d$ pour les cinq sédiments selon les deux meilleures méthodes les PCB.	267
Tableau 5-13 : Descripteurs du modèle pp-LFER pour les phases carbonées d'après Arp <i>et al.</i> (2009).	269
Tableau 5-14 : Pourcentages des données compris dans les intervalles de facteur 10 et 30, moyennes des écarts et écarts-types des écarts des modélisations des $\log K_d$ pour les cinq sédiments selon les modèles empiriques testés pour les HAP.	271
Tableau 5-15 : Pourcentages des données compris dans les intervalles de facteur 10 et 30, moyennes des écarts et écarts-types des écarts des modélisations des $\log K_d$ pour les cinq sédiments selon les modèles empiriques testés pour les PCB.	273
Tableau 5-16 : Détermination des valeurs de $\log K_{BC}$ et $\log K_{Oil}$ pour les modèles à deux et trois domaines de sorption pour les HAP.	274
Tableau 5-17 : Détermination des valeurs de $\log K_{BC}$ et $\log K_{Oil}$ pour les modèles à deux et trois domaines de sorption pour les PCB.	276
Tableau 5-18 : Comparaison des conditions opératoires entre les essais réalisés sur les sédiments frais et les sédiments maturés pour la détermination des coefficients de partage.	283
Tableau 5-19 : Evolution des constantes physiques entre les essais réalisés sur les sédiments frais et les sédiments maturés pour la détermination des coefficients de partage.	289
Tableau 5-20 : Interprétation du résultat IR de la méthode du quotient.	294
Tableau 5-21 : Calcul de l'indice de risque par comparaison des valeurs de concentrations dans l'eau interstitielle aux PNEC des HAP.	296

Chapitre VI– Détermination de l'émission des contaminants organiques pour les sédiments étudiés

Tableau 6-1 : Type de molécules observées dans des fractions de la MOD d'après Barber <i>et al.</i> (2001).	308
Tableau 6-2 : Quantités percolées cumulées (10 L.kg^{-1}) de HAP pour les cinq sédiments en anaérobiose.	328
Tableau 6-3 : Pourcentage percolé ($L/S = 10 \text{ L.kg}^{-1}$) des HAP pour les cinq sédiments en anaérobiose.	329
Tableau 6-4 : Résultats des tests de corrélations entre les concentrations en HAP et en COD et HA.	334
Tableau 6-5 : Quantités cumulées et pourcentage extrait en PCB du sédiment de Marseille pour le rapport L/S de 10.	336
Tableau 6-6 : Résultats des tests de corrélation entre les concentrations en PCB et les concentrations en COD et son fractionnement (HA, FA, HON, Hy) pour le sédiment de Marseille ($p = 0.05$).	337
Tableau 6-7 : Quantités cumulées et pourcentage extrait en HCT pour les cinq sédiments pour le rapport L/S de 10.	339
Tableau 6-8: Taux de réduction des quantités cumulées en HAP et en HCT après maturation des sédiments (18 mois à une teneur comprise entre 40 et 60 % de la capacité de rétention).	345
Tableau 6-9 : Résultats des tests de corrélations comparant les concentrations en HAP dans les lixiviats et les concentrations en COD et ses sous-fractions ($p = 0,05$).	353
Tableau 6-10 : Principaux mécanismes de transfert et paramètres associés à la propagation des polluants dans les eaux souterraines (régime hydrodynamique permanent).	360
Tableau 6-11 : Paramètres majorant considérés dans la modélisation.	361
Tableau 6-12 : Comparaison des concentrations maximales obtenues par les essais de percolation (sédiments frais) pour la somme de 4 HAP et pour l'indéno[1,2,3- <i>c,d</i>]pyrène pour les 5 sédiments étudiés à celles de l'arrêté du 11 janvier 2007.	363
Tableau 6-13 : Distance minimale entre le dépôt des sédiments contaminés et de l'AEP en fonction des composés réglementés.	364

Liste des Abréviations

A

ACN : Acénaphène
ACNY : Acénaphylène
ACP : Analyse en Composante Principale
ASE : “Accelerated solvent extraction”
An : Anthracène

B

BaAN : Benz[*a*]anthracène
BaPy : Benzo[*a*]pyrène
BbFl : Benzo[*b*] fluoranthène
BC : “Black Carbon”
BkFl : Benzo[*k*]fluoranthène
Bpér : Benzo[*g,h,i*] perylène

C

CAC : Capacité au champ
C_{eau} : Concentration en contaminants dans l’eau interstitielle
Chr : Chrysène
CI : Carbone inorganique
CLP : “ Classification, Labelling and Packaging of substances and mixtures ”
COD : Carbone organique dissout
COT : Carbone organique total
CPG : Chromatographie phase gazeuse
CR : Capacité de rétention
C_{sed} : la concentration en contaminant dans le sédiment
CSPC : “Critic Separate Phase Concentration”
CV : Coefficient de variation

D

DBA :Dibenz[*a,h*]anthracène
DF : Facteur de distribution

E

ETM : Elements traces métalliques

F

F : Fluorène
F1 : Fraction d’hydrocarbures saturés
F2 : Fraction d’hydrocarbures aromatiques
F3 : Fraction de composés polaires

FA : Acides fulviques
f_{BC} : Fraction de Black Carbon
f_{COA} : Fraction de carbone organique naturelle amorphe
f_{COT} : Fraction de carbone organique
FH : Fraction d'hydrocarbures
F_{lent} : Fraction lentement désorbée
FI : Fluoranthène
F_{rap} : Fraction rapidement désorbée
F_{très lent} : Fraction très lentement désorbée

G

GEODE : Groupe d'études et d'observations sur les dragages et l'environnement

H

HA : Acides humiques
HAP : Hydrocarbures aromatiques polycycliques
HCT : Hydrocarbures totaux
HM : Humine
HON : Composés organiques hydrophobes neutres
Hy : Carbone organique hydrophile

I

Ipy : Indeno[1,2,3-*c,d*]pyrène
ISDD : Installation de stockage de déchets dangereux
ISDND : Installation de stockage de déchets non dangereux

K

K_{BC} : Coefficient de partage entre le BC et l'eau
K_{COA} : Coefficient de partage entre la matière organique amorphe et l'eau
K_{COT} : Coefficient de partage entre la matière organique total et l'eau
K_d : Coefficient de partage entre la phase solide (sédiment) et la phase aqueuse (eau)
k_e : Taux d'échange entre l'eau interstitielle des sédiments et la membrane
k_{lent} : Constante de désorption de la fraction lentement désorbée
K_{mb,eau} : Coefficient de partage échantillonneur/eau
K_{Oil} : Coefficient de partage entre les hydrocarbures et l'eau
K_{ow} : Coefficient de partage entre l'octanol et l'eau
k_{rap} : Constante de désorption de la fraction rapidement désorbée
k_{très lent} : Constante de désorption de la fraction très lentement désorbée

L

LDPE : "Low Density PolyEthylene "

M

MO : Matière organique
MOA : Matière organique amorphe
MOC : Matière organique condensée

MOD : Matière organique dissoute
MOE : Matière organique extractible
MON : Matière organique naturelle
MOS : Matière organique sédimentaire
MW : Masse molaire

N

Naph : Naphtalène
NAPL : “Non aqueous phase liquid”
NB : Nimy Blaton

O

OCDE : Organisation de coopération et de développement économique

P

PCB : Ppolychlorobiphényles
PEC : “Predicted Environmental Concentration) ”
Ph : Phénanthrène
PNEC : “Predicted Non Effect Concentration”
pp-LFER : “poly parameter Linear-Free Energy Relationship”
PRC : Composés de références de performance
Py : Pyrène

S

SH : Substances humiques
SNH : Substances non humifiées
STEP : Station d’épuration

T

TBT : Tributylétain
TFRC : “Two-compartment first-order rate constant model”
TGD : “Technical Guidance Document”
THFRC : “Three-compartment first-order rate constant model”

U

UCM : “Unresolved Complex Mixture”
US-EPA : Agence américaine de Protection de l’Environnement

V

VNF : Voie navigable de France

W

WR : “Weathering Ratio”
WI : “Weathering Index ”

Introduction générale

De nombreux cours d'eau, canaux, estuaires et ports sont sujets à l'accumulation des sédiments qui empêche une circulation optimale des bateaux et qui peut, lorsque les sédiments sont contaminés, impacter la qualité des écosystèmes. C'est pourquoi des campagnes de dragages (curages) doivent être régulièrement réalisées afin de rétablir le bon usage des voies navigables ou encore maintenir la bonne qualité des eaux.

En France, l'activité de dragage représente environ 40 millions de m³ de matériaux chaque année, avec une forte contribution des grands complexes portuaires dont le maintien et le développement de l'activité sont fortement dépendants. Ces activités de dragage revêtent une importance économique capitale et génèrent des matériaux de dragage qui sont traditionnellement immergés (90 à 95% des sédiments sont immergeables, dans des zones soumises à autorisation préfectorale) ou déposés à terre. La réglementation pour la qualité des sédiments marins, en France, est définie dans l'article 1er de l'arrêté du 09 août 2006 récemment consolidé par l'arrêté du 8 février 2013. Les seuils de qualité influencent le régime de l'opération de dragage (autorisation ou déclaration) (seuils N1 et N2). Identiquement, l'arrêté du 09 août 2006 fixe un seuil de qualité (S1) pour la qualité des sédiments issus des cours d'eau et de canaux de navigation qui influence le régime de l'opération de dragage (autorisation ou déclaration).

Depuis l'arrêté du 09 août 2006 fixant les prescriptions applicables aux travaux de dragage et de leurs accès et/ou rejet afférent, les sédiments de dragage marins et fluviaux contaminés (6 Mt/an) ne sont plus qu'exceptionnellement rejetés en mer ou en rivière, mais doivent être traités à terre. Bien qu'il n'existe pas à ce jour une réglementation spécifique aux sédiments ramenés à terre, les sédiments sont considérés comme des déchets et doivent ainsi suivre la réglementation européenne sur les déchets. Les sédiments extraits caractérisés comme dangereux doivent être éliminés dans des installations dédiées aux déchets dangereux. Les sédiments non caractérisés comme dangereux peuvent faire l'objet d'un autre mode de gestion à terre dans des « conditions respectueuses de la santé et de l'environnement ».

La problématique de la gestion des sédiments est donc relativement récente et de nombreuses incertitudes subsistent sur la gestion à terre des sédiments de dragage. Ce mode de gestion, plus onéreux que le clapage en mer doit s'intéresser aux solutions de valorisation et à leur impact sur l'environnement. En effet, il est nécessaire d'apporter des garanties sur l'innocuité des sédiments vis-à-vis de l'environnement et ceci, quel que soit le mode de gestion envisagé. Pour que la gestion à terre des sédiments, marins et continentaux puisse devenir une solution robuste et durable, il est donc indispensable d'acquérir les connaissances les plus larges possible sur la nature des sédiments à draguer, les caractéristiques physico-chimiques des sédiments, les différents modes de traitement à

terre, les filières de valorisations possibles et le comportement à court et à long terme des sédiments valorisés. C'est pourquoi, depuis une dizaine d'années, des projets se sont intéressés au comportement à long terme des sédiments contaminés et à l'impact de la réutilisation de ces matériaux contaminés. Il est possible de citer quelques projets français SEDIMARD83, PROPSSED, SEDIGEST, SEDIMATERIAUX, SEDIMED, AXELERA, GEDSET, SETARMS,...

Les pollutions retrouvées dans les sédiments peuvent être d'origine naturelle et anthropique. Les principaux contaminants potentiellement toxiques pour l'homme et l'environnement sont les hydrocarbures, les hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP), les polychlorobiphényles (PCB), les organo-étains, les substances pharmaceutiques, pesticides, les éléments traces métalliques (ETM) et certains contaminants dits « émergents » (Réseau européen NORMAN¹). Ces polluants sont connus pour être fortement retenus dans les sédiments et à l'origine de la dégradation des écosystèmes. Les contaminants organiques, comme les HAP et les PCB, sont qualifiés de persistant, du fait de leur séquestration et de leur faible biodégradabilité dans les sédiments. Mais ils sont susceptibles de migrer vers d'autres compartiments de l'environnement suite à leur volatilisation, leur biodégradation, leur absorption par les plantes ou encore leur lixiviation lors d'épisodes pluvieux. Les métaux peuvent également migrer dans les sols à partir des sédiments ramenés à terre suite à des variations des conditions physico-chimiques qui régissent leur spéciation. La migration des polluants est due au couplage entre des processus physiques, tels que le transport convectif et dispersif, et des processus chimiques comme les réactions de sorption, la précipitation/dissolution ou encore la formation de complexes et des processus biologiques tels que l'éventuelle biodégradation par les microorganismes.

Le devenir des polluants dans les sédiments de dragage gérés à terre est une problématique complexe. Il est indispensable de mieux comprendre les processus qui déterminent ce devenir, et ce afin d'apporter des réponses sur comportement à long terme. L'étude de leur éventuelle migration dans les sols s'avère donc indispensable en vue de la conduite d'études de risque des sédiments pollués. En effet, les concepts qui sous-tendent cette question sont les notions de danger et de risque. Le **danger** est intrinsèque aux polluants ; leurs présences dans les sédiments constituent donc un danger (puisque'ils sont toxiques pour l'Homme et les écosystèmes). Mais le **risque** associé à une telle situation est la combinaison du danger, de la probabilité d'occurrence et de la gravité. La gravité peut être assez importante au vu de la toxicité des contaminants présents dans le sédiment. En revanche, le

¹ Réseau européen de laboratoires de référence, de centres de recherche et d'organismes associés pour la surveillance des substances émergentes dans l'environnement. Les polluants émergents peuvent être définis comme les polluants qui ne sont pas actuellement inclus dans les programmes de surveillance au niveau européen et qui peuvent être candidats à la future réglementation, en fonction de leurs effets potentiels sur l'homme et sur l'environnement.

terme de probabilité d'occurrence est directement relié à leur mobilité dans les sédiments : s'ils y sont immobiles et ne peuvent pas se transférer vers la ressource en eau ou les plantes, celle-ci est nulle et le risque est mineur. La question de savoir si les polluants migrent réellement dans le sédiment et sont transférés vers la ressource en eau et des cibles sensibles telles que les écosystèmes et l'Homme est cruciale et plusieurs interrogations se posent.

Cette étude entre dans le cadre du projet interne de l'INERIS 'TRANSSSED' dont les actions cherchent à apporter des éléments de réponse sur le comportement environnemental à court et long terme, pour une meilleure gestion à terre, des sédiments de dragage et des eaux associées (eau interstitielle, eau de lavage des sels des sédiments, solutions de percolation...) qui pourraient impacter le milieu. Le projet de thèse est également rattaché au projet GeDSeT (Gestion Durable des Sédiments Transfrontaliers) qui contribue à l'étude des traitements, des filières de valorisation, du comportement environnemental et géotechnique à plus ou moins long terme des sédiments de dragage. Les résultats obtenus sur la qualité des sédiments et sur les mécanismes régissant la libération des contaminants doivent permettre d'aider les gestionnaires à mieux définir les conditions optimales de gestion à terre des filières de valorisation des sédiments dragués, tout en garantissant l'acceptabilité environnementale. En parallèle de cette étude, une thèse intitulée « Dynamique des contaminants inorganiques dans les sédiments de dragage; Rôle spécifique de la matière organique » a été réalisée à l'Institut National de l'Environnement Industriel et des Risques (INERIS) en partenariat avec le laboratoire universitaire PROTEE de Toulon, afin d'apporter des éléments de réponses sur l'évolution à court et à long terme des ETM dans les sédiments dragués. A notre connaissance, peu d'études se sont intéressées au devenir des contaminants organiques.

Les travaux de cette thèse s'inscrivent ainsi dans l'optique générale visant à une meilleure compréhension du comportement biogéochimique des contaminants organiques dans des sédiments fraîchement dragués et sur des matériaux vieilliss (condition de mise en dépôt), mais également à apporter des outils analytiques d'aide à la décision. Le mémoire de thèse est organisé en six Chapitres.

Chapitre I – Etude bibliographique

Positionnement de l'étude dans le contexte des sédiments dragués et influence de la composition des sédiments sur le devenir des contaminants organiques. Afin de mieux cerner les enjeux et la problématique des sédiments dragués, la première partie de ce chapitre est axée sur le contexte réglementaire et sur la gestion des sédiments à terre. A la suite de ce chapitre, une étude bibliographique sur le devenir des contaminants organiques hydrophobes (COH) a été réalisée. Cette

étude a été réalisée afin de mieux comprendre la complexité des mécanismes d'interactions entre les constituants des sédiments et les COH. La considération des processus de sorption et de biodégradation a permis de mettre en évidence la nécessité de faire évoluer le cadre réglementaire actuel. Ainsi, la dernière partie de ce chapitre définit des concepts qui permettront d'améliorer la gestion des sédiments contaminés.

Chapitre II – Les sédiments étudiés et leurs caractéristiques

Sélection et caractérisation des sédiments étudiés. Cinq sédiments de nature et d'origines différentes ont été rassemblés sur le site de l'ARDEVIE à Aix-en-Provence. Ces sédiments sélectionnés devaient principalement présenter des teneurs en contaminants supérieures aux seuils réglementaires. En effet, les sédiments présentant des niveaux de contaminations élevés sont ceux qui posent le plus de difficultés en termes de gestion et de valorisation et qui sont potentiellement les plus générateurs de risque. Ce chapitre est entièrement consacré à leur caractérisation tant au niveau physique que chimique. En retour au Chapitre I, des caractérisations spécifiques ont été réalisées sur la matière organique sédimentaire.

Chapitre III – Simulation de vieillissement en laboratoire et suivi des teneurs en contaminants au cours du temps

Protocole de vieillissement et suivi des concentrations aux cours du temps. Cette étude a consisté à recréer au laboratoire les conditions auxquelles est soumis un dépôt de sédiment au cours du temps, par l'application de protocoles de vieillissement. Les essais de vieillissement ont eu pour but premier de faire évoluer un matériau dans des conditions contrôlées, idéalement les plus proches possibles des conditions naturelles. La maturation des sédiments selon deux régimes hydriques à long terme est comparable à l'idée d'atténuation naturelle. D'une part, ces essais ont permis de suivre l'évolution des contaminants au cours du temps et d'autre part de se munir d'un matériel mûri pour plusieurs essais de caractérisation environnementale.

Chapitre IV– Détermination des fractions labiles et récalcitrantes pour les sédiments étudiés

Essais de désorption et implication de la méthodologie au service de la valorisation des sédiments dragués. La fraction (bio)accessible est considérée ici comme la somme de la fraction de contaminant (bio)disponible et la fraction de contaminant potentiellement (bio)disponible. Au cours de notre étude,

la (bio)accessibilité est approchée expérimentalement par des essais de désorption. Ces essais ont permis d'évaluer les fractions labiles ((bio)accessibles) et récalcitrantes. L'étude a été réalisée sur les sédiments frais et vieillis afin d'évaluer l'influence du mode de stockage sur l'émission des COH à court et à long terme. L'intérêt de cet outil analytique pour la gestion des sédiments contaminés a été mis en exergue.

Chapitre V– Détermination des coefficients de partage des hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP) et des polychlorobiphényles (PCB) pour les sédiments étudiés

Concentration dans l'eau porale et modélisation des coefficients de partage. La (bio)disponibilité des contaminants organiques (HAP et PCB) est considérée ici comme la concentration en contaminant dissous. Au cours de ce chapitre, la (bio)disponibilité a été approchée expérimentalement par le coefficient de partage sédiment-eau. La mise en contact, d'échantillonneurs passifs en polyéthylène basse densité avec des suspensions de sédiment, ont permis de déterminer la concentration en contaminant dissous dans les eaux interstitielles. Les coefficients de partage obtenus ont été comparés à différents modèles mécanistiques et empiriques. Des résultats de modélisations concluantes ont été obtenus. Les essais ont également été réalisés sur les sédiments vieillis.

Chapitre VI– Détermination de l'émission des contaminants organiques pour les sédiments étudiés

Emission et transport colloïdal des contaminants organiques hydrophobes. Ce dernier chapitre s'intéresse plus particulièrement à l'émission des contaminants organiques dans l'environnement. Des essais de percolations ascendantes, considérés comme les essais les plus pertinents en termes d'évaluation de l'émission à court et à long terme, ont été réalisés sur les sédiments frais et vieillis. Le transport colloïdal des COH a été mis en évidence en comparant les valeurs obtenues par le Chapitre V et par une analyse spécifique de la matière organique dissoute. Des essais en batch à plusieurs pH ont permis d'estimer la fraction libre et la fraction colloïdale et de déterminer l'influence de certaines fractions de la matière organique dissoute sur l'émission des COH. Cette démarche relativement innovante reste toutefois à approfondir. En effet les processus responsables des quantités émises sont difficiles à maîtriser. Cette dernière partie de la thèse est donc à considérer comme préliminaire, constituant une ouverture du sujet portant sur l'émission de la matière organique dissoute et sa modélisation pour prédire les quantités en COH relarguées. Ces derniers travaux posent également la question de l'influence des colloïdes sur le transfert des COH dans les eaux souterraines.

Chapitre I.

Etude Bibliographique

Table des matières du Chapitre I

Introduction	10
1. La problématique des sédiments de dragage	11
1.1. Principales contaminations présentes dans les sédiments	11
1.1.1. Polluants organiques	11
1.1.2. Polluants minéraux	13
1.1.2.1. Les éléments traces métalliques (ETM)	13
1.1.2.2. Les éléments nutritifs	14
1.2. Cadre réglementaire nationale et internationale pour le dragage	15
1.3. Quantité de sédiments dragués en France	18
1.4. Statut des sédiments dragués	19
1.4.1. Commercialisation des matériaux d'origine marine et continentale	20
1.4.2. Gestion à terre des sédiments non commercialisables	21
1.5. Principale filière de gestion à terre	23
1.6. Positionnement de l'étude par rapport à l'ensemble d'un projet de dragage	25
2. Devenir des contaminants organiques hydrophobes dans les sédiments	28
2.1. Processus de sorption des contaminants organiques dans les sédiments	28
2.1.1. Mécanismes de Sorption	30
2.1.1.1. Définition de la sorption	30
2.1.1.2. Notions générales sur les interactions moléculaires	31
2.1.2. Rôle des fractions minérales et organiques dans les processus de sorption	33
2.1.2.1. Rôle de la fraction minérale	35
2.1.2.2. Rôle de la fraction argilo-humique	36
2.1.2.3. Rôle de la fraction organique	38
2.1.2.4. Rôle des NAPL dans la sorption des COH	56
2.1.3. Spéciation granulométrique des COH	59
2.1.4. Paramètres influençant la sorption	59
2.1.4.1. La température	59
2.1.4.2. La salinité et la composition de la solution	60
2.1.4.3. Le pH	61
2.1.4.4. La porosité	61
2.1.4.5. La nature des sorbants	62
2.1.4.6. L'âge des sédiments	62
2.1.4.7. Les effets de la structure moléculaire : plane ou non-plane	63
2.1.4.8. L'alternance des régimes hydriques (séchage/humectation)	64
2.2. Processus de dégradation des composés étudiés	66
2.2.1. Généralités	66
2.2.2. Biodégradation et solution mixte de contaminants	67
2.2.3. Cas des HAP	69
2.2.4. Cas des PCB	72
2.2.5. Cas des HCT	73
3. Importance de la composition des sédiments et des mécanismes de sorption pour une gestion plus fine des sédiments dragués	76
3.1. Préambule	76
3.2. Enjeux pour la gestion à terre des sédiments contaminés	78
3.2.1. La (bio)disponibilité pour l'étude des risques écologiques	79

3.2.2.	La (bio)accessibilité pour une nouvelle considération des sédiments contaminés	81
3.2.2.1.	Dangerosité des sédiments	83
3.2.2.2.	En terme de valorisation des sédiments contaminés	84
3.2.2.3.	Proposition d'une nouvelle approche	84
4.	Objectifs scientifiques et structure du document	86

Introduction

Ce chapitre est divisé en cinq parties. La première partie correspond à une présentation globale de la problématique des sédiments de dragage, avec la nature des contaminants, la réglementation en vigueur pour le dragage des sédiments, les quantités draguées et leurs devenir (commercialisation et gestion à terre). La deuxième partie est orientée vers une étude bibliographique sur le rôle des différentes phases de sorption des sédiments sur la rétention des contaminations organiques hydrophobes (COH). Cette partie fait également état des connaissances sur l'influence de l'évolution des matériaux sédimentaires et du devenir des COH dans le temps. La troisième partie s'intéresse succinctement aux processus de biodégradation des composés hydrophobes et des hydrocarbures totaux. La quatrième partie rassemble les connaissances acquises durant les précédentes parties afin d'améliorer les outils d'aide à la décision pour une meilleure gestion des sédiments contaminés. La dernière partie de ce chapitre fait état des questions scientifiques auxquelles doit répondre cette thèse et présente la structure du présent document.

1. La problématique des sédiments de dragage

1.1. Principales contaminations présentes dans les sédiments

Les sédiments sont les réceptacles finaux des contaminants issus des activités en amont. L'origine de la contamination des sédiments va donc dépendre des différences sources telles que : les effluents industriels, l'évacuation des eaux de pluie urbaines et industrielles, le lessivage et la lixiviation des terres agricoles, les effluents des stations d'épuration, les dépôts atmosphériques, les activités navales, etc. Les polluants émis par les différentes sources vont, en fonction de leurs caractéristiques physico-chimiques et de celles du milieu, pouvoir sédimenter et s'accumuler au fond des cours d'eau. La contamination peut être scindée en deux familles : les polluants organiques et métalliques.

1.1.1. Polluants organiques

Une multitude de contaminants organiques peut être introduite dans les sédiments par des processus naturels ou anthropiques. Cependant, les composés qui vont persister et se retrouver dans les sédiments sont généralement des composés présentant un fort caractère hydrophobe. Le Tableau 1-1 présente les familles de contaminants les plus fréquemment retrouvées dans les sédiments. La grande diversité des sources de production et la quantité plus ou moins importante de contaminants organiques hydrophobes (COH) libérés par les activités humaines confèrent un caractère ubiquiste à la distribution de ces composés dans l'environnement.

Récemment, l'INERIS a réalisé deux études sur la qualité des sédiments fluviaux et marins français et belges pour le compte de l'Office National de l'Eau et des Milieux Aquatiques (ONEMA) (Padox *et al.*, 2010a et b). Les données sur les sédiments fluviaux ont été recueillies auprès des Voies Navigables de France, de cinq des six Agences de l'Eau du territoire Français (Adour Garonne, Artois Picardie, Loire Bretagne, Rhin Meuse et Rhône Méditerranée Corse), ainsi que du Service Public de Wallonie (Belgique). Les résultats de caractérisation des sédiments marins ont été recueillis auprès de l'Institut Français de Recherche pour l'Exploitation de la Mer (Ifremer, données du réseau REPOM), ainsi que des résultats d'analyses issues des projets PROPSSED et SEDIMARD83.

Tableau 1-1 : Principaux composés organiques présents dans les sédiments d'après Calow (1993).**Hydrocarbures aliphatiques à longues chaînes**

Groupe de molécules linéaires ou ramifiées en longues chaînes. Ces molécules sont très volatiles et peu présentes dans les sédiments,

Hydrocarbures aromatiques monocycliques

Le benzène, le toluène et certains de leurs dérivés sont modérément solubles dans l'eau, ils ne sont pas présents à de fortes concentrations dans les sédiments. Des substitués chlorés ou azotés (chlorobenzène, dichlorobenzène) peuvent être présents à de fortes concentrations près de sites industriels.

Hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP)

La structure des molécules de ce groupe d'hydrocarbures est formée par la fusion d'un nombre variable de cycles benzéniques. Ils possèdent une solubilité très faible, cette dernière diminuant avec le nombre de cycles constituant les molécules. Des HAP non substitués de haut poids moléculaire tels que le fluoranthène, le pyrène ou l'anthracène peuvent être retrouvés à de fortes concentrations dans les sédiments jouxtant des sites industriels pétrochimiques ou des plateformes pétrolières. L'analyse de ce groupe de contaminant porte principalement sur les 16 HAP définis par l'US-EPA.

Les pesticides organochlorés et les polychlorobiphényles (PCB)

Ce sont des composés de synthèse obtenus par chloration de divers hydrocarbures insaturés (cyclopentadiènes chlorés, dichloroaniline, lindane, ...). Les cyclopentadiènes chlorés les plus connus sont le dièldrine, le chlordane, l'aldrine, l'heptachlor et l'endosulfan. Les PCB sont des mélanges de biphényles à différents états de chloration (4 à 8 atomes de chlore par molécule). Typiquement, cette famille est représentée par 7 PCB indicateurs (*PCB 28, 52, 101, 118, 138, 153 et 180*). Ces composés s'accumulent facilement dans les sédiments et présentent des temps de demi-vie souvent longs. Leur biodégradabilité est quasi nulle (exception faite pour le lindane). Ils constituent donc toujours une problématique environnementale, malgré l'arrêt de la production d'un nombre important de composés (DDT, PCB). Les PCB font partie de la liste des polluants organiques persistants (POP) de la convention de Stockholm et sont soumis à un plan national d'action de 2008.

Les pesticides organophosphorés

Ce sont des substances neurotoxiques de synthèse à activité enticholinestérasique. Ils sont généralement dérivés de l'acide orthophosphorique (parathion, malathion).

Les carbamates

Ces pesticides sont dérivés de l'acide carbamique. Ce sont des insecticides à activité anticholinestérasique (carbaryl, aldicarbe) ou des fongicides (manède, ferbame).

Les pyréthroïdes

Ce sont des insecticides systémiques, la molécule renferme un noyau cyclopropane substitué par des radicaux halogénés, chlorés, bromés ou fluorés. Ils présentent une toxicité importante pour les poissons et vertébrés à sang froid.

Les dibenzo-p-dioxine polychlorés (PCDD, PCDF, ...)

Comme les HAP, ces composés sont produits lors de la combustion incomplète de molécules organiques de synthèse. L'incinération des aromatiques chlorés conduit à la formation de dioxines et de furanes.

Les tribultéains (TBT)

Ce sont de puissants biocides, toxiques pour les végétaux et d'autres organismes. Ils ont été utilisés comme pesticides et dans les peintures antisalissures (antifoulings) dès les années 60 mais surtout dans les années 70 avec l'explosion de la construction navale et de la plaisance. Ces composés sont à présent inclus dans la Convention de Rotterdam¹ et ont été bannis par l'Organisation maritime internationale.

Les phénols

Ce sont des composés aromatiques hydroxylés dérivés du benzène ou de ses homologues tels que le naphthalène. Le penta-, le tetra- et le trichlorophénol sont parfois présents dans certains sédiments contaminés.

Les données disponibles sont le reflet de la réglementation. Ainsi pour les sédiments fluviaux, de nombreuses données existent pour les HAP et les PCB. Cependant, pour les sédiments marins, seuls les PCB et les tributylétains ont été suivis. Or depuis le 8 février 2013 (consolidation de l'arrêté du 6 août 2006), les 16 HAP de la liste de l'US-EPA² doivent être suivis.

Le suivi de la qualité des sédiments au niveau des contaminants organiques est réalisé sur un nombre restreint d'espèces moléculaires. Il n'est ainsi, pas incohérent, de penser que les sédiments sont le réceptacle de produits émergents tels les produits médicamenteux et pharmaceutiques, qui pourraient présenter des risques sanitaires importants. Récemment, INERIS a travaillé sur les substances prioritaires dangereuses et émergentes. En vue de la connaissance des concentrations en substances exogènes dans les sédiments, une base de données d'analyses chimiques de sédiments a été constituée. Ce travail s'est orienté vers les substances dites prioritaires de la Directive Cadre Eau (2006/60/CE) et des substances plus récemment étudiées dans l'environnement à cause de leurs propriétés soit parce qu'elles sont persistantes, soit parce qu'elles sont des perturbateurs endocriniens (effet à l'état de traces sur les systèmes hormonaux des animaux). L'étude a été menée sur un total de 150 000 données de concentration pour 61 substances. En résultat de cette étude, les substances les plus présentes (concentration supérieure à la Limite de quantification) sont : l'octylphénol, présent dans 96 % des cas, l'endosulfan sulfate (75 %) et l'hexachlorocyclohexane epsilon (75 %), le trichloréthylène (27 %) et le tétrachlorure de carbone (27 %). Les substances les plus concentrées ($>1\text{mg.kg}^{-1}$) sont : le di(2-ethylhexyl) phtalate DEHP (concentration maximale observée : $95,0\text{ mg.kg}^{-1}$), le nonylphénols ($95,0\text{ mg.kg}^{-1}$) et le $\text{C}_{10}\text{-C}_{13}$ -choroalcanes ($5,03\text{ mg.kg}^{-1}$). Le DEHP est présent à une concentration supérieure à 1 mg.kg^{-1} dans 16,8 % des échantillons et peut donc être classé comme ubiquitaire.

1.1.2. Polluants minéraux

1.1.2.1. Les éléments traces métalliques (ETM)

Les apports naturels d'ETM dans les écosystèmes aquatiques proviennent de l'altération des roches spécifiques à un bassin versant donné, mais aussi de dépôts non spécifiques d'aérosols. Les apports anthropiques d'ETM sont nombreux et variés. Il est possible de citer l'agriculture, les STEP³, l'industrie minière et métallurgique, la combustion de carburants riches en métaux, l'incinération des déchets ménagers et industriels. Ces ETM se retrouvent distribués sous formes particulières, dissoutes

² US-EPA : Agence de Protection Environnementale des Etats-Unis.

³ STEP : STation d'Epuration.

ou colloïdales et leur spéciation, dépendante de réactions bio-physico-chimiques⁴ qui vont contrôler leur comportement (Stumm et Morgan, 1996). En phase dissoute, la spéciation chimique d'un élément va être conditionnée par la présence de ligands organiques comme les substances humiques (acides fulviques ou humiques), par les métallothionéines, les acides carboxyliques simples, les exopolysaccharides, ainsi que par des ligands inorganiques variés (Cl^- , OH^- , SO_4^{2-} , CO_3^{2-} ...). Les ETM sont mis à contribution dans un nombre très important de réactions biochimiques au cours desquelles ils interviennent en tant que cofacteurs (chrome, cobalt, cuivre, fer, manganèse, nickel, sélénium, zinc) essentiels pour les activités biologiques lorsqu'ils sont présents à l'état de trace (Sigg *et al.*, 2000). D'autres éléments ne sont pas indispensables dans les processus biochimiques, c'est notamment le cas du cadmium, du plomb, du mercure (Phillips *et al.*, 1995 ; Sigg *et al.*, 2000). Leur présence, même à l'état de trace, peut être néfaste pour un grand nombre d'organismes. Les particules en suspensions, les colloïdes et les micro-organismes (phyto- et zooplancton) constituent la phase particulière responsable d'une séquestration réversible des ETM. Les paramètres physico-chimiques (pH, Eh, teneur en oxygène, salinité, teneur en carbone organique et inorganique, nature des ligands, la taille des particules, etc.) ainsi que les constantes cinétiques et thermodynamiques réactionnelles contrôlent fortement la spéciation des ETM (Burgess et Scott, 1992 ; Rollemberg *et al.*, 1999 ; Tessier *et al.*, 2011 ; Rigaud *et al.*, 2011).

1.1.2.2. Les éléments nutritifs

Comme les métaux traces, ces éléments sont indispensables à la vie, mais la modification de leurs stocks dans les milieux aquatiques par des rejets d'origines diverses (industrielles, agricoles, urbaines) engendre des dysfonctionnements d'ordre écologique dont le plus fréquent est la mise en place ou l'accélération d'un processus d'eutrophisation. Si les nitrates et les phosphates ne présentent qu'une faible toxicité aiguë pour la vie aquatique, l'ammoniaque (sous forme ionisée et non ionisée) peut présenter un danger important (Ankley *et al.*, 1990 ; Burton, 1991 ; Frazier *et al.*, 1996 ; Carpentier *et al.*, 2002).

⁴ Réactions contrôlées par les micro-organismes, le pH et l'Eh, la salinité, la composition géochimique de la phase dissoute.

1.2. Cadre réglementaire national et international pour le dragage

Les opérations de dragage et d'immersion sont soumises au régime d'autorisation/déclaration de l'article L.214-1 repris en juillet 2005. L'arrêté interministériel du 14/06/2000 encadre le prélèvement des échantillons, les paramètres à rechercher et les niveaux de contamination N1, N2 et S1 relatifs à la caractérisation de la qualité géochimique des sédiments. Il est complété par l'arrêté du 9 août 2006, récemment consolidé par l'arrêté du 8 février 2013. Ces seuils de contamination ont initialement été proposés par le groupe GEODE⁵, sur la base de calculs statistiques portant sur la composition chimique de sédiments portuaires, estuariens et fluviaux français. La caractérisation reste limitée aux ETM (As, Cd, Cr, Cu, Hg, Ni, Pb et Zn), aux HAP, PCB et TBT comme le précisent les Tableaux 1-2 et 1-3.

Tableau 1-2 : Niveaux relatifs aux éléments et composés traces (de sédiment en poids sec analysé sur la fraction inférieure à 2 mm) pour les sédiments extraits de cours d'eau ou de canaux.

Eléments traces	Unité	Niveau S1
Composés inorganiques		
Arsenic	mg.kg ⁻¹ p.s.	30
Cadmium	mg.kg ⁻¹ p.s.	2
Chrome	mg.kg ⁻¹ p.s.	150
Cuivre	mg.kg ⁻¹ p.s.	100
Mercure	mg.kg ⁻¹ p.s.	1
Nickel	mg.kg ⁻¹ p.s.	50
Plomb	mg.kg ⁻¹ p.s.	100
Zinc	mg.kg ⁻¹ p.s.	300
Composés organiques		
PCB Totaux	mg.kg ⁻¹ p.s.	0,68
HAP Totaux	mg.kg ⁻¹ p.s.	22,8

⁵ GEODE : Groupe d'Etude et d'Observation sur le Dragage et l'Environnement.

Tableau 1-3 : Niveaux relatifs aux éléments et composés traces (de sédiment en poids sec analysé sur la fraction inférieure à 2 mm) pour les sédiments marins ou estuariens.

Eléments traces	Unité	Niveau N1	Niveau N2
Composés inorganiques			
Arsenic	mg.kg ⁻¹ p.s.	25	50
Cadmium	mg.kg ⁻¹ p.s.	1,2	2,4
Chrome	mg.kg ⁻¹ p.s.	90	180
Cuivre	mg.kg ⁻¹ p.s.	45	90
Mercure	mg.kg ⁻¹ p.s.	0,4	0,8
Nickel	mg.kg ⁻¹ p.s.	37	74
Plomb	mg.kg ⁻¹ p.s.	100	200
Zinc	mg.kg ⁻¹ p.s.	276	552
Composés organiques			
PCB 28	mg.kg ⁻¹ p.s.	0,025	0,05
PCB 52	mg.kg ⁻¹ p.s.	0,025	0,05
PCB 101	mg.kg ⁻¹ p.s.	0,05	0,1
PCB 118	mg.kg ⁻¹ p.s.	0,025	0,05
PCB 138	mg.kg ⁻¹ p.s.	0,05	0,1
PCB 153	mg.kg ⁻¹ p.s.	0,05	0,1
PCB 180	mg.kg ⁻¹ p.s.	0,025	0,05
PCB totaux	mg.kg ⁻¹ p.s.	0,5	1
TBT	mg.kg ⁻¹ p.s.	0,1	0,4
Naphtalène	µg.kg ⁻¹ p.s.	160	1130
Acénaphène	µg.kg ⁻¹ p.s.	15	260
Acénaphthylène	µg.kg ⁻¹ p.s.	40	340
Fluorène	µg.kg ⁻¹ p.s.	20	280
Anthracène	µg.kg ⁻¹ p.s.	85	590
Phénanthrène	µg.kg ⁻¹ p.s.	240	870
Fluoranthène	µg.kg ⁻¹ p.s.	600	2850
Pyrène	µg.kg ⁻¹ p.s.	500	1500
Benz [a] anthracène	µg.kg ⁻¹ p.s.	260	930
Chrysène	µg.kg ⁻¹ p.s.	380	1590
Benzo [b] fluoranthène	µg.kg ⁻¹ p.s.	400	900
Benzo [k] fluoranthène	µg.kg ⁻¹ p.s.	200	400
Benzo [a] pyrène	µg.kg ⁻¹ p.s.	430	1015
Dibenz [a,h] anthracène	µg.kg ⁻¹ p.s.	60	160
Benzo [g,h,i] pérylène	µg.kg ⁻¹ p.s.	1700	5650
Indéno [1,2,3-cd] pyrène	µg.kg ⁻¹ p.s.	1700	5650

En résumé de ces deux études, près de 10 % des sédiments fluviaux ont des taux de contaminations en polluants organiques supérieurs aux seuils S1, étude réalisée sur 5 687 et 6 531 données, respectivement pour les HAP et pour les PCB. Pour ce qui est des sédiments marins, les sédiments apparaissent plus contaminés principalement à cause des Tributylétains (composés hydrophobes). Ainsi, plus de 50 % des sédiments dépassent le seuil N1 dont 25 % le seuil N2 pour le TBT. Le nombre de dépassements des seuils N1 et N2 est très faible pour les PCB.

Selon les valeurs observées dans les sédiments, plusieurs cas peuvent se présenter :

- Pour des valeurs < N1 ou <S1 pour l'ensemble des paramètres de l'arrêté du 14/06/2000, l'opération de dragage et l'immersion des déblais est jugée neutre ou négligeable, bien que dans certains cas des investigations sur l'évaluation des risques pourront être menées ;
- Entre N1 et N2: il est nécessaire de mener des investigations complémentaires ;
- Pour des valeurs > N2 ou à S1, des investigations seront entreprises afin de connaître l'impact de l'opération de dragage. Il faut mener une étude spécifique portant sur la sensibilité du milieu aux substances concernées, avec au moins un test d'écotoxicité globale, une évaluation des impacts prévisibles sur le milieu et, le cas échéant, affiner le maillage des prélèvements.

La problématique du dragage et de gestion des sédiments contaminés se positionne sur la protection des milieux naturels, la volonté de privilégier les transports fluviaux, maritimes et la volonté de valoriser les déchets. Elle dépasse la problématique maritime, puisqu'il s'agit aussi de la gestion terrestre des sédiments et des filières de valorisation. La réglementation actuelle permet de prendre en compte la protection de la santé humaine et de l'environnement, en évitant l'immersion de sédiments contaminés. Cette dernière n'est cependant pas soumise à interdiction formelle. En effet il est possible de claper en mer des sédiments dont certaines valeurs guides peuvent être dépassées selon les autorisations s'il s'agit de la solution la moins contraignante pour l'environnement (principe de la convention de Londres). De plus, la France est partie prenante dans de nombreuses conventions internationales pour la protection du milieu marin. L'observation systématique de contamination des écosystèmes aquatiques et des risques sanitaires encourus a permis l'émergence, depuis les années 1970, des réglementations et des lois qui ont considérablement limité les rejets anthropiques et favorisé la préservation des milieux :

- La convention MARPOL 1973/1978 sur la prévention des pollutions batelières (notamment les rejets en mer, dégazage des hydrocarbures) ;
- La convention d'Oslo et de Paris (1974 et 1978) sur la protection de l'Atlantique Nord-est ;
- La convention de Barcelone (1976) pour la préservation de la méditerranée ;
- La convention OSPAR sur la coopération internationale pour la protection du milieu marin de l'Atlantique du Nord-est, 1992 ;
- La convention de Barcelone (1976) pour la protection et l'amélioration du milieu marin méditerranéen en vue d'un développement durable ;

- La Directive Européenne 76/464/CEE cadre des actions prioritaires pour 132 substances (suite à leur toxicité, leur teneur dans les effluents et des quantités produites en Europe) ;
- La Directive Cadre sur l'Eau DCE (Directive 2000/60/CE) fixe d'ici 2015, l'atteinte d'un bon état des eaux de surfaces et souterraines sur base de critères écologiques et chimiques. Elle vise à donner une cohérence à l'ensemble de la législation pour une politique communautaire globale dans le domaine de l'eau. Elle définit un cadre pour la gestion et la protection des eaux par grand bassin hydrographique au plan européen avec une perspective de développement durable. Elle fixe des objectifs pour la préservation et la restauration des milieux ainsi que le retour au bon état écologique des milieux aquatiques d'ici 2015. Elle encadre la gestion de substances prioritaires dont les rejets vers l'environnement doivent être stoppés ;
- La Directive Cadre Stratégie Milieu Marin (DCSMM) du 17 juin 2008, cadre pour la protection et la restauration des écosystèmes marins européens (atteinte du bon état écologique des milieux aquatiques marins d'ici 2020).

Bien que ces lois aient permis l'élaboration de techniques moins polluantes, de systèmes de traitement et d'épuration des eaux plus performantes ou encore l'interdiction de certaines substances, certains milieux aquatiques sont toujours fortement impactés par les activités et les rejets anthropiques. C'est le cas de nombreux ports qui subissent depuis plusieurs décennies des rejets de divers micropolluants qui ont pu s'accumuler dans les sédiments qui jouent alors le rôle de piège (puits). Comme au cours du temps les conditions physico-chimiques sont susceptibles d'être modifiées, ces mêmes sédiments pourront potentiellement constituer une source de contaminants pour la colonne d'eau et les organismes (Lourino-caban *et al.*, 2011).

1.3. Quantité de sédiments dragués en France

La pratique du dragage engendre des volumes très importants à gérer. Ainsi, chaque année en France, les volumes de dragage des sédiments atteignent quelques 40 à 50 millions de m³ et le montant des opérations s'élève à 100 M€, dont 60 M€ financés par l'état dans le cadre de la réforme portuaire de juillet 2008 (Scordia, 2008 ; Misko *et al.*, 2009 ; Duclay *et al.*, 2010). Environ 90 % des volumes concernent les dragages maritimes des ports (Misko *et al.*, 2009 ; Duclay *et al.*, 2010). Les sédiments extraits présentent des caractéristiques physico-chimiques très variables, notamment en termes de contamination globale. La contamination de ces sédiments, majoritairement d'origine tellurique, peut provenir d'activités en "amont" dont les flux sont transportés par les cours d'eau, et, de manière plus locale, d'activités situées à proximité des zones sédimentaires (Duclay *et al.*, 2010).

Avant l'arrêté du 14 juin 2000⁶, les sédiments marins, contaminés ou non, étaient clapés au large des côtes dans des fosses dédiées à l'immersion, sans précaution particulière ni étude préalable pour connaître l'impact de ces rejets sur les écosystèmes. Ceci représentait la solution la plus simple et surtout la moins coûteuse. De même, les sédiments continentaux étaient déposés sur les berges par régilage⁷ ou encore mis en dépôt sur des sites aménagés sans précautions particulières. S'agissant des sédiments dragués actuellement, il convient de mettre au point des filières de traitement les moins onéreuses possibles tout en assurant une gestion à long terme respectueuse de l'environnement.

Le CETMEF⁸ (Duclay *et al.*, 2010) rapporte que 91 % des volumes de sédiments maritimes dragués sont immergés en mer ($38,3 \cdot 10^6 \text{ m}^3$). Ce sont généralement des sédiments non contaminés, mais certains sédiments contaminés sont encore clapés. En 2008, les niveaux de contamination des sédiments clapés en mer ont dépassé le seuil N1 sur 6 sites (pour un volume de $5,2 \cdot 10^6 \text{ m}^3$) et pour 2 sites (pour un volume de $37 \cdot 10^3 \text{ m}^3$) étaient supérieurs au seuil N2. Ces dépassements de seuil ont été constatés notamment pour le cuivre, le mercure, le zinc et le chrome. Concernant les sédiments continentaux (fleuves, canal, lac,...), quelques $7 \cdot 10^6 \text{ m}^3$ de sédiments sont gérés à terre pour traitement éventuel, valorisation et/ou stockage. Ils proviennent pour la grande majorité des Voies Navigables de France (VNF) et de la Compagnie Nationale du Rhône (CNR). Contrairement à l'immersion en mer des produits de dragages, il n'existe pas de réglementation relative aux dépôts à terre des sédiments, notamment pour leurs propriétés physico-chimiques.

1.4. Statut des sédiments dragués

Selon la Note juridique du 18 septembre 2002⁹ sur la gestion des sédiments extraits des cours d'eau et canaux du Ministère en charge de l'environnement :

- « la notion de déchet est définie à l'article L 541-1 du code de l'environnement [Loi de 1975 sur les déchets]. Cette définition indique notamment qu'est un déchet tout bien meuble que son détenteur destine à l'abandon »,
- « les sédiments sont des « sous-produits » d'une activité (le dragage) qui vise à rétablir un libre écoulement et non pas à exploiter un matériau particulier en vue de son utilisation. Ils ne

⁶ Arrêté relatif aux niveaux de référence à prendre en compte lors d'une analyse de sédiments marins ou estuariens présents en milieu naturel ou portuaire du 14/06/00.

⁷ Action consistant à aplanir un terrain de façon à lui donner une surface régulière, dénuée de creux, d'irrégularités.

⁸ CETMEF : Centre d'Etudes Techniques Maritimes et Fluviales.

⁹ Note juridique sur la gestion des sédiments extraits des cours d'eau et canaux, Ministère de l'Ecologie et du Développement Durable, 18 septembre 2002.

sont pas la finalité même de l'opération de dragage et sont généralement destinés à l'abandon. Pour ces raisons, les sédiments extraits des cours d'eau sont, dans de nombreux cas, considérés comme des déchets ».

La Note juridique précise deux cas pour lesquels les sédiments extraits ne sont pas à considérer comme des déchets : l'extraction de matériaux de carrière et la remise en suspension.

La circulaire du 4 juillet 2008 (MFE, 2008) étend le premier cas à celui des « matériaux excédentaires aisément commercialisables » générés par les dragages en l'occurrence, la circulaire n'utilise pas le terme de "sédiments". Enfin, on peut ajouter un autre cas, où les sédiments extraits sont réutilisés comme matériaux sans être sortis du lit du cours d'eau : l'utilisation pour le confortement des berges. La Directive Cadre sur les Déchets N°2008/98/CE du 19 novembre 2008 ne modifie pas cette situation, en précisant toutefois la restriction de ces modes de gestion aux sédiments non dangereux : « sans préjudice des obligations prévues par d'autres dispositions communautaires pertinentes, les sédiments déplacés au sein des eaux de surface aux fins de gestion des eaux et des voies d'eau, de prévention des inondations, d'atténuation de leurs effets ou de ceux des sécheresses ou de mise en valeur des terres sont exclus du champ d'application de la présente directive, s'il est prouvé que ces sédiments ne sont pas dangereux »¹⁰.

1.4.1. Commercialisation des matériaux d'origine marine et continentale

Les conditions de commercialisation et les procédures applicables pour les « matériaux excédentaires aisément commercialisables » sont présentées dans la circulaire du 4 juillet 2008¹¹. « Dans certains cas, les dragages produisent des matériaux aisément commercialisables et, généralement, de par leur nature, peu susceptibles d'être contaminés tels que les sables, graviers, galets, et autres produits minéraux solides. Sous réserve que ces matériaux ne soient effectivement pas contaminés et qu'ils se limitent aux matériaux excédentaires provenant d'extractions strictement limitées aux besoins des travaux maritimes ou fluviaux (y compris les travaux neufs) ou aux opérations d'entretien, ils peuvent être commercialisés, sans que soit nécessaire un titre minier (à l'aval de la limite transversale de la

¹⁰ Pour « la mise en valeur des terres », c'est un autre texte qui s'applique, la Directive 86/278/CEE du 12 juin 1986 relative à la protection de l'environnement et notamment des sols, lors de l'utilisation des boues d'épuration en agriculture, ce qui ne signifie pas que les sédiments utilisés ne sont pas des déchets.

¹¹ Circulaire du 4 juillet 2008. Procédures relatives à la gestion des sédiments lors de travaux ou d'opérations impliquant des dragages ou curages maritimes et fluviaux.

mer) ou une autorisation de carrière (à l’amont de la limite transversale de la mer pour les cours d’eau) ».

Pour les matériaux marins, l’article 7 de la loi N°76-646 du 16 juillet 1976¹² et l’article 2 du décret N°2006-798 du 6 juillet 2006¹³ autorisent la commercialisation des produits excédentaires résultants des extractions répondant aux définitions des articles cités. Cependant, « il y a lieu de justifier que les matériaux excédentaires, s’ils sont commercialisés, proviennent d’extractions strictement limitées aux besoins des travaux maritimes ». « Ces opérations sont soumises à autorisation ou déclaration en application des articles L.214-1 à L.214-6 du Code de l’Environnement. L’acheminement de ces matériaux vers une station de transit ou de traitement nécessite une autorisation ou une déclaration au titre des rubriques 2515¹⁴ et 2517¹⁵ de la nomenclature des installations classées pour la protection de l’environnement reportées dans l’annexe 2¹⁶ de l’article R-511-9 du Code de l’Environnement ».

1.4.2. Gestion à terre des sédiments non commercialisables

Les sédiments extraits caractérisés comme dangereux doivent être éliminés dans des installations dédiées aux déchets dangereux. Les sédiments non caractérisés comme dangereux peuvent faire l’objet d’un autre mode de gestion à terre « dans des conditions respectueuses de la santé et de l’environnement ». La notion de sédiments dangereux ou non dangereux renvoie aux rubriques de l’annexe II du décret N°2002-540 du 18 avril 2002¹⁷ :

- ❖ 17 05 05 boues de dragage contenant des substances dangereuses ;
- ❖ 17 05 06 boues de dragage autres que celles visées à la rubrique 17 05 05.

Cependant, le point de partage entre les sédiments dangereux et non dangereux n’est pas complètement arrêté. En particulier, le critère de classification H14 concernant l’écotoxicité n’est pas

¹² Loi N°76-646 du 16 juillet 1976 relative à la prospection, à la recherche et à l’exploitation des substances minérales non visées à l’art.2 du Code Minier et contenues dans les fonds marins du domaine public métropolitain.

¹³ Décret N°2006-798 du 6 juillet 2006 relatif à la prospection, à la recherche et à l’exploitation de substances minérales ou fossiles contenues dans les fonds marins du domaine public et du plateau continental métropolitain.

¹⁴ Broyage, concassage, criblage, ensachage, pulvérisation, nettoyage, tamisage, mélange de pierres, cailloux, minerais et autres produits minéraux naturels ou artificiels [...].

¹⁵ Station de transit de produits minéraux autres que ceux visés par d’autres rubriques, la capacité de stockage étant [...].

¹⁶ Nomenclature des installations classées pour la protection de l’environnement et taxe générale sur les activités polluantes.

¹⁷ Décret N°2002-540 du 18 avril 2002 relatif à la classification des déchets.

défini pour les sédiments. Un groupe de travail a été mis en place par le MEDDE pour déterminer les critères de dangerosité et proposer une démarche méthodologique. Le groupe de travail devra notamment statuer sur la pertinence des autres critères de dangerosité (H1 à H13, H15) de l'annexe I du décret N°2002-540 du 18 avril 2002, sur le choix des contaminants à considérer, et proposer un protocole d'étude pour le critère H14.

Selon la circulaire du 4 juillet 2008, la gestion à terre « des sédiments de dragage non caractérisé comme dangereux et ne pouvant pas être remis en suspension ou immergés ..., seront traités dans le cadre des procédures de la loi sur l'eau » (sous réserve d'activité de traitement visées à la nomenclature des installations classées). « Les sédiments de dragage non dangereux peuvent en fonction de leur composition... » faire l'objet de :

- régalaage sur terrains riverains ou épandage sur parcelles agricoles ou la mise en terrain de dépôt ;
- remblaiement de carrière lorsque les sédiments sont considérés comme inertes ou la valorisation pour la réalisation de travaux d'aménagement ...sous réserve de démontrer que l'impact environnemental des sédiments valorisés est acceptable au regard de l'usage envisagé.

Il appartient alors au maître d'ouvrage de justifier que l'impact environnemental des sédiments gérés à terre est acceptable. Mais le mode de justification n'est pas précis à ce jour par un texte réglementaire ou un guide "officiel". Pour la valorisation de déchets en techniques routières, un guide méthodologique a été réalisé par le MEEDDAT, qui pourra être décliné dans un "guide fils" dédié spécifiquement aux sédiments. D'un point de vue normatif (et non réglementaire), la norme NF EN 12920 « Caractérisation des déchets – Méthodologie pour la détermination du comportement à la lixiviation d'un déchet dans des conditions spécifiques » propose une méthodologie pour démontrer l'impact environnemental acceptable des sédiments en scénario de valorisation. Le guide projet sur la valorisation de déchets en techniques routières se réfère à cette norme. La norme NF EN 12920 préconise entre autres la caractérisation des matériaux avant et après traitement (ou prétraitement), la mise en place et le suivi du scénario de valorisation, la modélisation du transfert de contaminants vers le milieu environnant et la validation des modèles. L'étude bibliographique sur les modèles de transfert des contaminants organiques dans les sédiments en scénario de valorisation est ainsi une étape préalable à l'utilisation de la méthodologie de la norme NF EN 12920.

1.5. Principale filière de gestion à terre

Dans le cadre d'une meilleure gestion des sédiments, les filières de valorisation à terre nécessitent généralement des prétraitements afin de diminuer les volumes par déshydratation, séparation granulométrique ou séchage, rendant le matériau manipulable et simplifiant le transport (Misko *et al.*, 2008 ; Bénard *et al.*, 2009 ; Duclay *et al.*, 2010). Les principaux traitements et prétraitements réalisés sur les sédiments contaminés sont décrits dans le guide pour la gestion durable des déblais de dragage portuaires contaminés en France (Annexe XIV) (Misko *et al.*, 2008). Ils peuvent être groupés par thèmes (Scordia, 2008) :

- *Les prétraitements peu coûteux* : déshydratation des sédiments par lagunage ou filtre-pressé ; séparation granulométrique par hydrocyclonnage. Ces deux formes de prétraitement préparent les sédiments pour le stockage, la valorisation ou le traitement ;
- *Les prétraitements coûteux* : Généralement, ce sont des traitements physico-chimiques qui sont fonctions de la nature des contaminants (Scordia, 2008) et ont pour objectif de détruire, transformer ou inerte les contaminants. Nous pouvons citer :
 - Le traitement acide aux agents chélatants pour l'extraction des métaux lourds,
 - Le lessivage par action mécanique de l'eau pour lixivier les substances toxiques,
 - La flottation basée sur les différences de densité, le caractère hydrophobe ou hydrophile des solides et l'ajout d'additifs chimiques permet de concentrer les contaminants,
 - La précipitation de certains contaminants par oxydation, après un ajustement du pH,
 - L'inertage par désorption thermique (600°C) consiste à évaporer l'eau et oxyder la matière organique,
 - L'incinération (800 à 1200°C) permet d'évaporer l'eau, de détruire la matière organique et d'oxyder les ETM. On obtient des graviers pouvant être vitrifiés et dans lesquels les ETM sont immobilisés. Cette technique est cependant très énergivore (Scordia, 2008).

Les filières envisagées de stockage ou de valorisation à terre des sédiments de dragage sont énumérées ci-après et sont illustrées dans la Figure 1-1:

- La valorisation des sables non contaminés par commercialisation ou l'intégration dans des ouvrages (création de béton) (1) ;

- Le régalage sur terrain riverain, l'épandage sur parcelles agricoles (décret N°97-1133, 08/12/1997 et arrêté du 08/01/1998) pour les sédiments continentaux ou le dépôt à terre (2) ;
- L'incorporation de sédiments dans la formulation de matériau de construction ou encore la valorisation en technique routière sous couvert d'une étude d'impact (3) ;
- Aménagement paysager pour les sédiments marins ou continentaux (butte paysagère) (4) ;
- La recharge de plage (avec des sédiments marins) associée d'une étude d'impact et d'une enquête publique en fonction de l'emprise des travaux (nécessité d'une déclaration d'intérêt général) (5) ;
- Le confinement au fond de cours d'eau ou dans les gravières (6) ;
- La valorisation en milieu portuaire pour les sédiments marins (terre-pleins, quai) (7) ;
- Le remblaiement de carrière ou la valorisation pour la réalisation de travaux d'aménagement sous réserve de démontrer un impact environnemental acceptable (8) ;
- La mise en installation de stockage de déchets dangereux (ISDD) et plus rarement en installation de stockage pour déchets non dangereux (ISDND) (9).

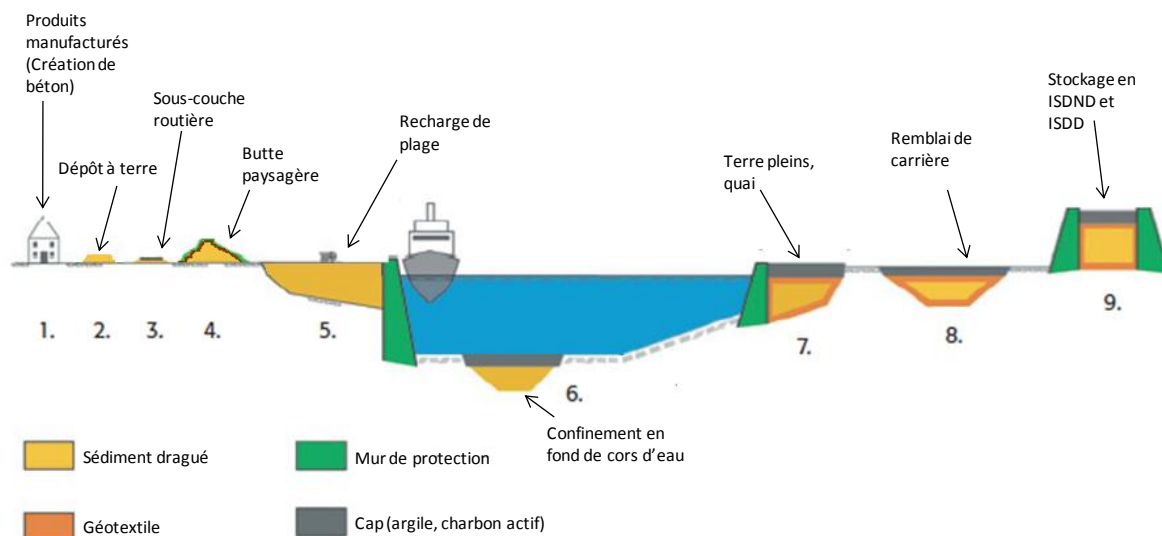


Figure 1-1 : Utilisation des sédiments dragués selon différents scénarii d'après Holm (2013).

1.6. Positionnement de l'étude par rapport à l'ensemble d'un projet de dragage

La réalisation d'un projet de dragage implique des activités telles que la planification, l'organisation, la conception du projet (excavation, transport, prétraitement et gestion des sédiments), la réalisation d'études spécifiques, la gestion du personnel, la demande d'autorisation, la réalisation et le suivi environnemental du projet. Les différentes étapes d'un projet de dragage sont illustrées par la Figure 1-2. Les principales contraintes sont la durée, la qualité et le budget. Ces facteurs auront un impact majeur sur les options de gestion proposées dans un projet. Dans chaque phase d'un projet, de nombreuses considérations sont en prendre en compte. Les principales considérations à prendre en compte sont présentées dans le Tableau 1-4.

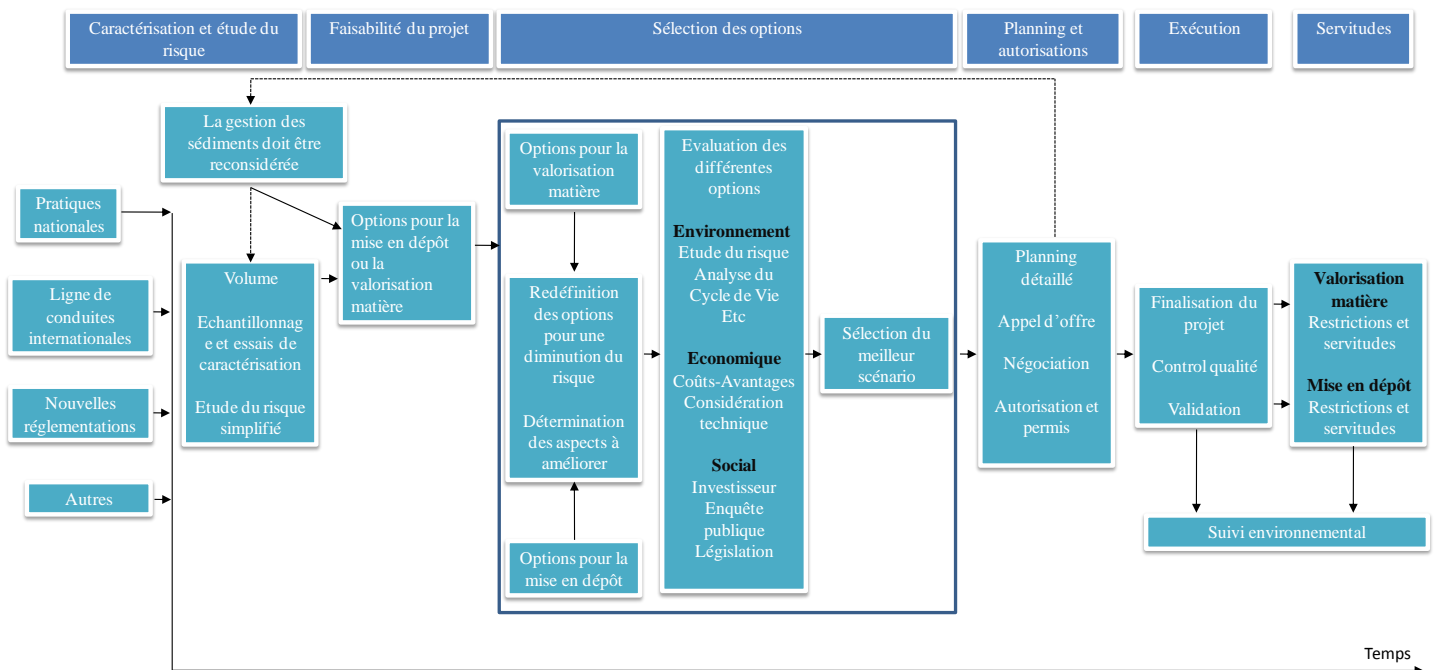


Figure 1-2 : Différentes étapes de la gestion des sédiments contaminés d'après Holm (2013).

La réalisation d'une étude de dragage peut facilement s'étendre sur plusieurs années, entre la réalisation d'un appel d'offres à la concrétisation d'un projet de dragage. Les opérations de dragage sont principalement réalisées par des acteurs privés. En application de l'article L. 541-2 du code de l'environnement, la gestion d'un déchet et donc d'un sédiment géré à terre relève de la responsabilité de son producteur ou de son détenteur. Ce dernier en est responsable jusqu'à son élimination ou sa valorisation finale et il est également responsable de la traçabilité des opérations. Par conséquent, les

acteurs du milieu prennent un risque important lorsqu'ils réalisent une opération de dragage. Les coûts liés à la gestion des sédiments dragués vont être influencés par les caractéristiques intrinsèques des sédiments. L'intérêt des acteurs privés comme publics est de valoriser les sédiments, pour les uns en termes de bénéfice financier et pour les autres en termes de gestion durable. Le choix d'une filière va dépendre du coût, de la réglementation en vigueur, de l'acceptabilité sociétale et du degré de contamination. De nos jours, le volet environnemental est un aspect très important dans la validation d'un projet de valorisation.

Tableau 1-4 : Vue d'ensemble des importantes considérations à prendre en compte pour chaque phase d'un projet de gestion de sédiments contaminés

Phases	Considérations
Caractérisation et étude du risque	Estimation du besoin, des volumes et des aires à draguer ; Echantillonnage et analyses ; Evaluation simplifiée du risque ; Implication des autorités environnementales et identification des valeurs limites
Faisabilité du projet	Listing des différentes possibilités pour la valorisation matière; Définition des critères selon l'approche soutenable (Economique, environnement et sociale); Etude coûts/avantages;
Sélection des options	Reconsidération des objectifs; Prise en compte de la qualité des sédiments; Vérification des conditions géologiques de la zone de valorisation; Proposition de plusieurs scénarii de valorisation (avantages/inconvénients et bénéfices)
Planning et autorisations	Budget et planning prévisionnels; Identification des partenaires; Appels d'offres; Préparation des demandes d'autorisation; Demande de permis; Enquête publique; Validation du projet par les autorités
Exécution	Communication autour du projet avec les partenaires financiers et les habitants; présentation du projet; Vérification avant exécution; Optimisation du projet
Servitudes	Vérification du bon fonctionnement du projet de valorisation et suivi environnemental à court et à long terme

La présente étude se rattache principalement à l'étape de gestion des sédiments dragués ramenés à terre. En effet, en fonction de la nature des sédiments (caractéristiques physico-chimiques), les sédiments vont pouvoir être orientés vers différentes voies de valorisation ou dans le pire cas être

éliminés. Les sédiments ramenés à terre devront faire l'objet d'une évaluation environnementale afin de prouver leur écocompatibilité avec le milieu récepteur.

La présente étude tente de comprendre les interactions entre le matériel sédimentaire et les contaminants organiques hydrophobes afin d'affiner la gestion des sédiments contaminés avec pour objectifs finaux de fournir des outils d'aide à la décision.

2. Devenir des contaminants organiques hydrophobes dans les sédiments

Dans le cadre de notre étude, nous allons principalement étudier le comportement à court et à long terme des micropolluants organiques hydrophobes en prenant comme modèle les hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP) et les polychlorobiphényles (PCB). Leurs caractéristiques, leurs origines et leurs propriétés physico- chimiques sont présentées en Annexe I.

Il est important de définir ce qu'est l'hydrophobicité d'une molécule. L'hydrophobicité d'une molécule organique est quantifiée au moyen de son coefficient de partage entre l'octanol et l'eau (K_{ow}), rapport des concentrations du composé à saturation dans le n-octanol et dans l'eau. Les polluants organiques sont dits hydrophobes lorsque la valeur du K_{ow} est supérieure à 100. Ces molécules sont considérées comme très peu solubles dans l'eau (solubilité de quelques ng.L^{-1} à 1 mg.L^{-1}). Les molécules organiques sont donc d'autant moins solubles dans l'eau qu'elles sont très apolaires, condensées et de grande taille. La faible solubilité des contaminants organiques hydrophobes (COH) et leur hydrophobicité conduisent ces molécules à se fixer préférentiellement sur les particules. Le n-octanol possédant des propriétés structurales analogues aux tissus lipidiques des organismes, le K_{ow} permet une estimation du caractère lipophile du contaminant (Schwarzenbach *et al.*, 1993), et donc indirectement de sa capacité à être accumulé dans les tissus lipidiques des organismes vivants.

2.1. Processus de sorption des contaminants organiques dans les sédiments

Les sédiments sont couramment définis comme « des matériaux meubles d'origine minéralogique ou biogénique » (Ramade, 2002). Leur formation résulte d'un ensemble de phénomènes physico-chimiques aboutissant au dépôt de matériaux particuliers sur le fond des systèmes aquatiques. Ces phénomènes sont regroupés sous le nom de « sédimentation ».

Les sédiments sont composés de trois phases principales : la phase minérale majoritaire, la phase organique et la phase aqueuse (Campy et Maybeck, 1995). Plus de 90 % de la planète est composé de minéraux silicatés (molécules d'oxygène et de silice structurées) (Hurlbut et Klein, 1977) ; et de par leurs formations, les sédiments sont donc constitués majoritairement de minéraux silicatés. Plus

précisément, les particules grossières (diamètres supérieurs à 0,05 mm) sont des quartz et des feldspaths qui peuvent également être retrouvés dans les fractions fines (inférieures à 0,05 mm) (Calvet, 2003a). Avec la dégradation des minéraux primaires, des particules plus petites (<0,002 mm de diamètre) se développent alors. Les fractions les plus fines sont généralement dominées en volume par les argiles. Il faut également prendre en compte la présence d'oxydes, d'hydroxydes et d'oxyhydroxydes, de carbonates et de sulfures dans la composition du matériel inorganique des sédiments. En forte ou faible quantité, les minéraux présents dans les sédiments peuvent avoir de fortes influences sur le devenir des COH en raison de leur réactivité, de leur capacité à enrober d'autres phases (minérales ou organiques) et de leur grande surface spécifique.

Ainsi, bien que les argiles ne soient pas nécessairement la fraction dominante, leur surface spécifique leur confère la plus grande « réactivité ». Cette particularité relie directement la nature de la contamination avec la nature et la composition des argiles dans les sols et les sédiments. Cette classe de matériel contrôle les interactions contaminants-solides. En effet, la matière organique sédimentaire (MOS) est une matrice très complexe qui doit son hétérogénéité principalement à deux paramètres : son origine (animale, végétale, microbienne, anthropique,...) et son altération suite à divers processus de transformation physique, chimique et biologique (Allen-King *et al.*, 2002). En plus de présenter des sites d'absorption et/ou de complexation privilégiés des polluants organiques et inorganiques, la phase organique des sédiments joue un rôle essentiel dans l'activité trophique des micro-organismes et du benthos (Marot, 1997).

La troisième phase des sédiments, la phase aqueuse comprend deux composantes : l'eau associée au réseau cristallin des minéraux constitutifs de la phase minérale et l'eau occupant l'espace entre les particules sédimentaires, plus communément appelé eau interstitielle ou eau porale. Ce compartiment revêt une grande importance puisque c'est par l'eau interstitielle que se réalise le transport des molécules au sein de la colonne d'eau (sédiment en place) ou vers la nappe phréatique (cas : valorisation en butte paysagère). L'eau porale est également considérée comme la voie d'exposition majoritaire des organismes benthiques¹⁸ et pélagiques¹⁹ aux contaminants présents dans les sédiments (Di Toro *et al.*, 1991 ; Ankley *et al.*, 1994 ; Peterson *et al.*, 1996).

¹⁸ Organismes vivant en relation étroite avec les fonds subaquatiques.

¹⁹ Organismes aquatiques qui vivent à la surface de la colonne d'eau.

2.1.1. Mécanismes de Sorption

La sorption (rétention) correspond de manière générale au maintien des polluants dans les sols ou sédiments et hors des phases aqueuses ou gazeuses, par opposition au transfert hydrique ou à la volatilisation (Barriuso *et al.*, 2000b). La rétention de contaminants peut se produire suivant différents phénomènes tels que :

- La sorption sur des phases solides sédimentaires ;
- L'occlusion dans la matière organique et dans certains minéraux néoformés ;
- La précipitation en phase solide.

La rétention des contaminants joue un rôle majeur dans leur devenir dans l'environnement. La sorption des contaminants est directement liée à leur dégradation et à leur transfert. En théorie, plus un contaminant est lié à la matrice sédimentaire, moins il sera « disponible » et donc dégradé et vectorisé dans le milieu environnant. Le transfert des contaminants organiques pourra par contre être accentué si la sorption est réalisée sur des particules mobiles. La sorption est un phénomène complexe qui dépend de la nature du sorbant (organique, inorganique, charge électrique, groupement fonctionnel, ...) et des propriétés physico-chimiques du sorbat (composé ionique, non ionique, hydrophobe, structure, taille, ...). Elle fait également intervenir de nombreux paramètres physico-chimiques liées au contexte environnemental (pH, eH, température, ...). La sorption, dans sa complexité, peut faire intervenir plusieurs types d'interactions sorbant/polluant. La sorption est un processus de haute importance qui permet entre autres de définir le comportement des contaminants à court et à long terme. Ainsi, en termes d'études d'impact, la réduction du transfert des contaminants par les phénomènes de sorption tend à réduire les risques associés à cette contamination.

2.1.1.1. Définition de la sorption

La sorption est l'un des mécanismes de rétention des polluants organiques dans les sols et dans les sédiments. Plus précisément, la sorption peut se présenter sous deux mécanismes moléculaires distincts, on parlera d'adsorption ou d'absorption : (Weber *et al.*, 1991 ; Pignatello et Xing, 1996 ; Huang *et al.*, 2003 ; Schwarzenbach *et al.*, 2003 ; Haws *et al.*, 2006).

- L'adsorption, est un processus régi par des lois physico-chimiques plus ou moins rapides (en fonction des interactions qui se créent) et généralement « réversibles » (Barriuso, *et*

al., 2000a) correspondant à accumulation de molécules à la surface ou des interfaces entre la solution et l'absorbant ;

- L'absorption correspond à la pénétration de molécules au sein du réseau tridimensionnel plus ou moins dense de la matière organique. Il est également possible que les molécules initialement adsorbées, piégées à l'intérieur des pores ou piégées dans les macrostructures de la matière organique se retrouvent absorbées, comme phagocytées sur des échelles de temps considérables.

2.1.1.2. Notions générales sur les interactions moléculaires

Le processus d'adsorption comme celui de l'absorption/dissolution fait intervenir des liaisons et des interactions moléculaires. Ces liaisons et interactions peuvent être de différentes natures en fonction des caractéristiques physico-chimiques des molécules mises en jeu. Il est possible de distinguer trois catégories d'interactions : chimiques et physiques qui sont d'origine enthalpique et les interactions dites hydrophobes qui sont d'origine entropique (Weber *et al.*, 1991 ; Geva *et al.*, 2000).

2.1.1.2.1. Chimisorption et physisorption

L'ensemble des interactions physiques est appelé physisorption par opposition aux interactions chimiques, correspondant à la chimisorption. La physisorption conserve l'identité aux molécules adsorbées, et la chimisorption s'accompagne d'une profonde modification de la répartition des charges électroniques des molécules adsorbées.

Parmi les *interactions chimiques*, on peut citer la liaison covalente, avec des énergies de liaison très élevée de l'ordre de 300 à 500 kJ.mol⁻¹. La liaison hydrogène qui est prépondérante dans les milieux aqueux présente une énergie de liaison comprise entre 10 et 30 kJ.mol⁻¹ (Geva *et al.*, 2000). De même, la liaison ionique est une interaction électrostatique formée à partir d'ions de charge opposés qui a une énergie de liaison plus faible que la liaison covalente, mais agit sur des distances plus grandes (Weber *et al.*, 1991).

Les *interactions physiques* correspondent à des forces dipôles-dipôles, appelées communément force de Van Der Waals. Si une molécule ne possède pas de moment dipolaire permanent, c'est-à-dire une polarisation, les déplacements des électrons de la molécule, dans une certaine mesure, peuvent former un dipôle induit. Les forces entre dipôles induits qui sont des cas particuliers des forces de Van Der Waals, sont appelées force de dispersion de London (Weber *et al.*, 1991). Les forces de dispersion de

London sont les principales forces responsables de l'adsorption des polluants organiques (Jayr, 2001). Dans le cas de la sorption des composés présentant des cycles aromatiques sur des matrices présentant également des cycles aromatiques, les interactions se traduisent par l'entraînement réciproque des électrons π des deux cycles considérés. Les forces de London apparaissent comme les liaisons les plus énergétiques des interactions de Van Der Waals, soit une dizaine de kJ.mol^{-1} .

Le Tableau 1-5 compare les propriétés de la chimisorption et de la physisorption. La sorption des HAP et des PCB ne correspond qu'à des mécanismes de physisorption. Cependant, les métabolites issus de la dégradation de ces deux familles induisent principalement des molécules plus polaires (groupement hydroxydes) qui sont plus réactives vis-à-vis du milieu considéré (chimisorption et physisorption) (Johansen *et al.*, 2005a). Par ailleurs, un autre phénomène d'origine entropique intervient dans la sorption des composés hydrophobes : l'interaction hydrophobe.

Tableau 1-5 : Comparaison des caractéristiques principales de la chimisorption et de la physisorption.

Propriété	Chimisorption	Physisorption
Energie	Energie élevée	Energie faible
Effet de la température	Augmente l'adsorption	Diminue l'adsorption
Barrière d'activation	Energie d'activation possible	Pas d'énergie d'activation
Désorption	Difficile	Facile
Vitesse d'adsorption	Variable	Rapide
Spécificité	Grande	Nulle ou très petite
Nombre de couches absorbées	Une, rarement plusieurs	Plusieurs le plus souvent

2.1.1.2.2. Interaction ou répulsion hydrophobe

Les interactions relativement faibles associées à la physisorption sont souvent amplifiées dans le cas de molécules hydrophobes (Weber *et al.*, 1991). En effet, il apparaît des gradients thermodynamiques non négligeables de répulsion de ces molécules hors de la solution dans laquelle les composés ont été dissous. La sorption devient le résultat de la combinaison entre les interactions entre dipôles et les forces de répulsion. C'est l'interaction hydrophobe ou solvophobe. Les molécules d'eau ne sont pas

capables de solvater les molécules hydrophobes. Elles sont repoussées et forment ainsi « une cage de solvation ». Ainsi, la situation la plus favorable pour les molécules hydrophobes correspond à un regroupement spatial des molécules hydrophobes. Cette situation favorable peut être illustrée par les gouttelettes d'huile sur de l'eau qui ont tendance à se regrouper et à se coalescer. Ainsi, les composés hydrophobes auront tendance à se regrouper ou à s'adsorber sur des surfaces de nature hydrophobe. Cette interaction hydrophobe peut également être vue comme une réduction de l'entropie du milieu. Les molécules d'eau autour d'une molécule hydrophobe s'adaptent en se restructurant. Cette réorganisation va se traduire par une augmentation de « l'ordre » et ainsi par un abaissement de l'entropie (Pignatello, 1998).

2.1.2. Rôle des fractions minérales et organiques dans les processus de sorption

Actuellement, il n'existe pas de données directes d'observation présentant la spéciation des COH sur tous les types de phase de sorption potentielle dans un matériel naturel. En conséquence, les chercheurs doivent s'appuyer sur des déductions expérimentales de sorption pour diverses combinaisons sorbant / absorbant / solution pour une meilleure compréhension de la distribution physico-chimique des molécules organiques dans ces solides. Le Tableau 1-6 présente les types d'observations expérimentales macroscopiques qui informent sur le comportement global et fournissent des preuves empiriques permettant de déduire les processus de sorption et de construire des modèles mécanistiques pour les cas illustrés dans la Figure 1-3.

Tableau 1-6 : Mécanismes de sorption hypothétiques entre les contaminants organiques hydrophobes et les géosorbants d'après Luthy *et al.* (1997).

Cas A : Sorption sur les phases amorphes de la matière organique ou sur les hydrocarbures

Cinétique	Rapide (< minutes) si les particules sont désagrégées
Isotherme	Linéaire
Energie d'activation	Faible
Sorbant	Effet stérique non important
Extractibilité des solvants	Elevée

Cas B : Sorption sur de la matière organique condensée ou sur des résidus de combustion (ex. suie)

Cinétique	Lentes (> jours), présence d'hystérésis
Isotherme	Isotherme non linéaire après de longues périodes d'équilibration
Energie d'activation	Elevée
Sorbant	Effet stérique important pour la diffusion à travers la matière
Extractibilité des solvants	Faible

Cas C : Sorption sur les surfaces minérales (e.g. quartz)

Cinétique	Rapide (< minutes)
Isotherme	Linéaire à cause de la compétition avec les molécules d'eau
Energie d'activation	Faible
Sorbant	Effet stérique important
Extractibilité des solvants	Elevée

Cas D : Sorption dans les micropores des minéraux (e.g. Zéolites)

Cinétique	Lentes (> jours), présence d'hystérésis
Isotherme	Non linéaire si les pores sont de tailles variables
Energie d'activation	Elevée
Sorbant	Effet stérique important
Extractibilité des solvants	Faible

Certaines caractéristiques distinctives peuvent en effet être utilisées pour identifier les différents processus de sorption. Par exemple, la sorption des COH sur le carbone organique amorphe ou la NAPL (cas A) présente des isothermes de sorption linéaires (Jonker et Barendregt, 2006) tandis que sur le carbone condensé (cas B), la sorption est représentée par des isothermes non linéaires (Ran *et al.*, 2002). La sorption sur les surfaces minérales est principalement reconnue comme linéaire (cas C). Cependant, la microporosité des structures minérales pourrait être responsable d'hystérésis constatée (cas D) (Luthy *et al.*, 1997). Les échanges entre la matière organique amorphe et l'eau interstitielle (cas A et C) semblent se produire à des échelles temporelles rapides (Luthy *et al.*, 1997). Cependant, l'adsorption/absorption dans la matière organique condensée (cas B) ou la diffusion des COH dans les

régions hydrophobes microporeuses de minéraux (cas D) peut nécessiter des durées plus importantes (Kärger et Ruthven, 1992).

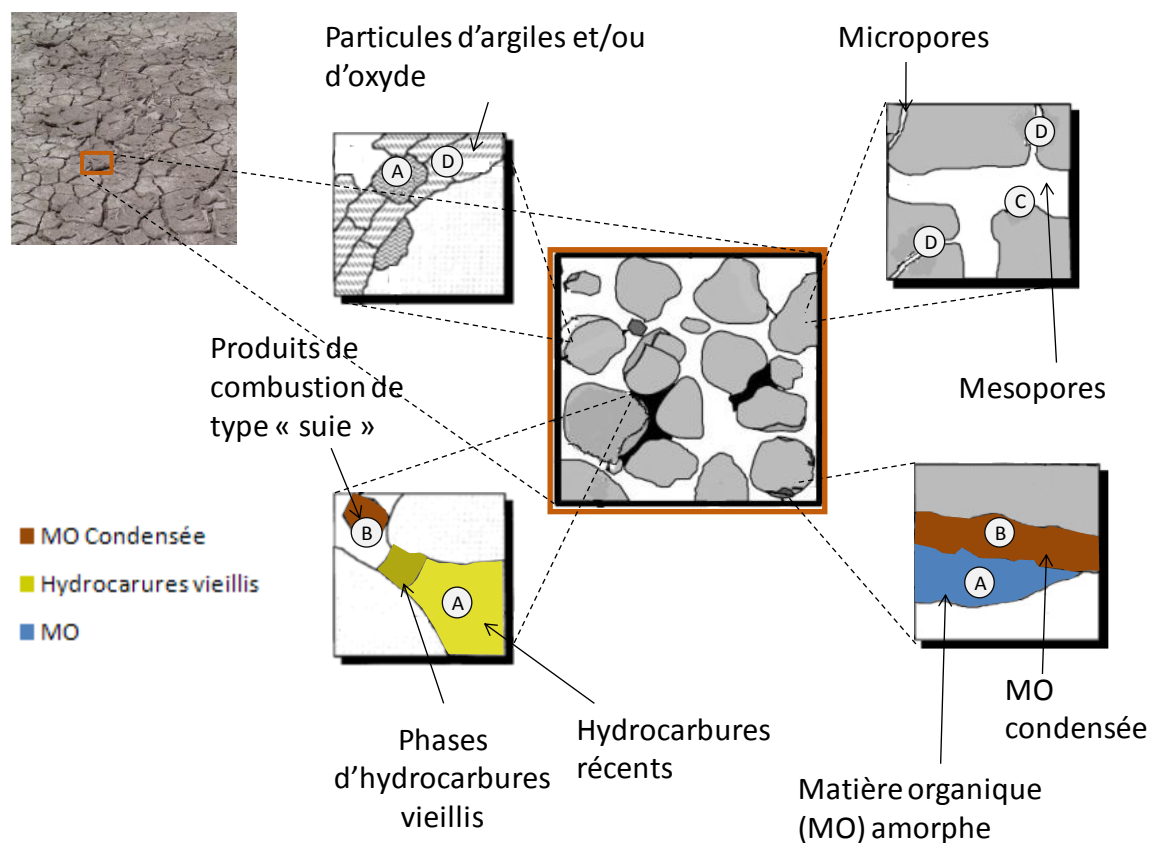


Figure 1-3 : Modèle conceptuel des domaines de sorption des géosorbants. Les lettres dans les cercles représentent les mécanismes de sorption décrits dans le Tableau 1-6. Les domaines de sorption des géosorbants comprennent des sorbants de type : matière organique, résidu de combustion comme la suie, NAPL et argiles et oxydes d'après Luthy *et al.* (1997).

2.1.2.1. Rôle de la fraction minérale

La sorption des composés apolaires et faiblement polaires sur les surfaces de minéraux a fait l'objet de nombreux travaux (Schautman et Morgan, 1994 ; Mader *et al.*, 1997 ; De Jonge *et al.*, 2008 ; Tunega *et al.*, 2009). Les essais ont généralement été effectués sur des matériaux purs et bien caractérisés. Les travaux de Zhu *et al.* (2004) ont mis en évidence la sorption de phénanthrène sur des argiles de type montmorillonites avec des coefficients de partage (K_d) observés compris entre 10 et 40 L.kg⁻¹. De plus, Mader *et al.* (1997) ont mis en évidence que la sorption sur des oxydes aluminium est d'autant plus importante que les composés sont plus hydrophobes. Tunega *et al.* (2009) ont montré que l'anthracène a la plus forte affinité pour la surface de la goethite parmi les HAP testées (naphtalène, phénanthrène

et le pyrène). Théoriquement, plusieurs modèles ont été définis pour décrire les forces motrices de sorption des COH par les surfaces des minéraux. Le caractère hydrophobe serait responsable de la sorption des contaminants organiques non ioniques par hydratation des surfaces du minéral (Tanford, 1980 ; Goss et Eisenreich, 1995 ; Zhu *et al.*, 2004). Chiou *et al.* (1985) ont suggéré que la sorption des COH, tels que les HAP, sur des phases minérales, est la résultante d'une compétition sur les sites disponibles entre les molécules d'eau et les COH. Cette hypothèse a par la suite été reprise par plusieurs auteurs (Schautman et Morgan, 1994 ; Schwarzenbach *et al.*, 2003). Selon eux, les composés organiques sorbés sont distribués entre des volumes aqueux présents soit à la surface immédiate du minéral, soit dans des nanopores des matériaux. Les molécules d'eau proches des surfaces inorganiques sont mieux organisées. Cette couche de molécule d'eau peut être vue comme un film vicinal (eau vicinale²⁰) qui permet de sorber des composés hydrophobes. En conséquence, les matériaux les plus poreux doivent logiquement être les plus adsorbants. L'importance relative des différents mécanismes dépend des propriétés physiques et chimiques du système sorbant-sorbé, et en particulier de la nature des cations échangeables (Zhu *et al.*, 2004).

Des travaux complémentaires ont mis en évidence l'influence de la température pour la sorption des composés apolaires et faiblement polaires sur des surfaces minérales. Une augmentation de la température diminue la sorption des composés apolaires et faiblement polaires (Mader *et al.*, 1997).

De plus, plusieurs études ont montré que les surfaces minérales joueraient un rôle prédominant sur la sorption des COH lorsque la fraction de la matière organique ne dépasserait pas 0,02-0,5 % (Weber *et al.*, 1991 ; Carroll *et al.*, 1994 ; Cornelissen *et al.*, 1998 ; Kan *et al.*, 1998 ; Pignatello, 1998 ; Johnson *et al.*, 2001 ; Schwarzenbach *et al.*, 2003). Dans l'hypothèse où la sorption se déroule essentiellement au niveau de la MO, la fraction minérale n'intervient pas directement sur la sorption, mais elle influence la distribution spatiale et la configuration de la MO associée (Chiou et Kyle, 1998). Ainsi, ce seuil fixé ne rend pas compte des interactions entre les minéraux et la MO qui réduisent les surfaces effectives disponibles pour la sorption des COH.

2.1.2.2. Rôle de la fraction argilo-humique

Par analogie avec les sols, nous pouvons considérer que la MO est retenue dans les sédiments sous forme : (a) de complexes insolubles macromoléculaires reliés par des liaisons H et des ions di- ou tri-

²⁰ l'eau associée à des sites hydrophiles des molécules, par liaisons hydrogène ou par attractions électrostatiques des groupements ioniques et des dipôles de l'eau.

valents (ioniques), (b) de molécules adsorbées à la surface des argiles ou des oxydes, (c) de molécules piégées dans les couches interfoliaires de certains minéraux argileux (Jardine *et al.*, 1989 ; Shen, 1999 ; Oste *et al.*, 2002). Ce sont des molécules stables, hétérogènes et variées qui peuvent être à l'état dissous, semi-colloïdal ou colloïdal. La matière organique est impliquée dans la structure et la texture des sols et des sédiments. Elle interagit également avec les cations métalliques selon plusieurs mécanismes et peut former des complexes de grande stabilité. Cependant, selon que la matière organique est immobilisée dans les sédiments ou solubilisée, elle va participer à la rétention des polluants organiques et métalliques ou à l'émission par voie colloïdale ou voie dissoute. De nombreuses liaisons plus ou moins fortes assurent la cohésion de ces associations : liaisons hydrogènes, forces de van der Waals, liaisons ioniques et peptidiques.

La plupart des études sur la sorption de composés organiques dans les sols ne se concentrent que sur un compartiment de sorption donné, soit organique, soit minéral. Outre les difficultés rencontrées pour extraire l'un ou l'autre des compartiments sans en modifier substantiellement les propriétés physico-chimiques, ces approches négligent les interactions qui peuvent exister entre ces deux compartiments.

La sorption des COH sur le complexe argilo-humique est influencée par les propriétés du matériel humique et par les propriétés des molécules sorbées (Murphy *et al.*, 1994 ; Shi *et al.*, 2010). La configuration structurale des substances humiques sorbées est contrôlée par la distribution des groupements -OH à la surface du minéral. La structure des substances humiques dissoutes est affectée par le pH, le potentiel redox, la force ionique et la valence des cations présents dans l'électrolyte (Girard *et al.*, 2005).

La sorption des COH sur les substances humiques est moins élevée lorsque ces dernières sont sorbées sur des surfaces minérales (Schlautman et Morgan, 1993). Lors d'expériences de laboratoire, la composition de l'électrolyte et sa force ionique influencent la sorption des HAP sur un sol. En effet, la sorption des COH sur la matière organique du sol est d'autant plus élevée que la force ionique de l'électrolyte est faible (Murphy *et al.*, 1994). Selon ces mêmes auteurs, une augmentation de la concentration en ion calcium (Ca^{2+}) se traduit par une augmentation de la sorption des acides humiques sur la goethite (sans doute liée à l'interaction des Ca^{2+} avec les groupes carboxyles des substances humiques) et une diminution de l'adsorption des composés organiques hydrophobes sur les substances humiques. En d'autres termes, la fixation des COH sur le complexe argilo-humique est liée à la présence de matière organique et dépend des interactions entre les phases minérales et les substances humiques. Plus il y aura d'interactions entre les phases minérales-organiques, moins il y aura de COH sorbés sur le complexe argilo-humique (Lu *et al.*, 2006). Luthy *et al.* (1997) invoquent

un phénomène d'encapsulation de MO et d'argiles dans des précipités inorganiques. Dans le cas de systèmes historiquement contaminés, ils envisagent une co-encapsulation des polluants avec la MO comme un processus possible permettant d'expliquer une désorption très lente des COH. Ainsi de nombreuses études font l'hypothèse d'une imbrication des deux phases essentielles du sédiment : les phases minérale et organique. Cette imbrication limite donc la portée des modèles ne considérant qu'une de ces deux phases. Cette limitation est d'autant plus marquée qu'il n'existe encore que très peu d'outils simples permettant une caractérisation microscopique de la matrice.

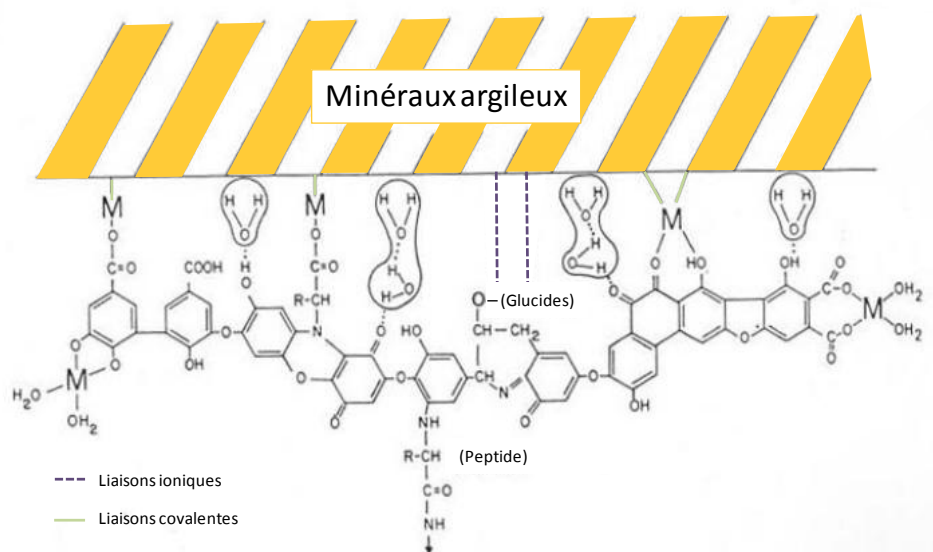


Figure 1-4 : Modèle d'association organo-minérale : complexe argilo-humique dans les sols d'après Paul et Clark (1989).

2.1.2.3. Rôle de la fraction organique

Dans les sédiments ou dans les sols, la MO est en majeure partie associée à la fraction solide alors qu'une faible proportion se retrouve sous forme dissoute, donc plus facilement mobilisable et plus réactive. La teneur en MO est variable selon les milieux, on peut retrouver des concentrations allant de 0,5 % dans les sédiments sableux à plus de 90 % dans les tourbières (Duchaufour, 2004), la dégradation²¹ de la MO étant très lente en conditions anoxiques et hydromorphes (Montes *et al.*,

²¹ Les temps de vie de la MO sont très variables, ils peuvent s'étendre d'une année à plus un siècle dans les sols (podzols, tourbières), les eaux souterraines et les sédiments.

2011). Dans les sédiments fluviaux de la région Nord-Pas-de-Calais et en Belgique, plusieurs études ont constaté des teneurs massiques de l'ordre de 5 à 60 % (Isaure, 2001 ; Tack et Vandecasteele, 2008 ; Piou *et al.*, 2009 ; Padox *et al.*, 2010a). Dans les sédiments marins méditerranéens français et espagnols, il a été enregistré des teneurs allant de 0,5 à 20 % (Réseau REPOM²²) et de 2 à 40 % (Casado-Martinez *et al.*, 2009) respectivement. Selon le pourcentage de MO présent dans les sédiments (supérieure à 0,1 %), la matière organique dans les sédiments aura des effets appréciables dans la rétention des contaminants organiques.

2.1.2.3.1. Hétérogénéité géochimique de la MO

La MO observable dans l'environnement est un mélange complexe de composés aux propriétés diverses (Stevenson, 1994) dont plus de 70 % ne sont pas identifiés. Du fait de nombreuses voies métaboliques et synthétiques, le nombre de composés constituant la MO peut être considéré comme quasiment infini (Filella, 2008). C'est un compartiment complexe et mal connu. La MO se compose d'une matière organique dite autochtone et d'une MO dite allochtone. La MO aquatique (autochtone) est produite majoritairement par les microorganismes et le plancton, la contribution des plantes aquatiques et du macro-biote étant plus minoritaire ; elle est également plus facilement biodégradable. La MO terrestre (allochtone), est elle, essentiellement produite par les végétaux supérieurs et comporte une grande partie réfractaire à la dégradation (lignine et cellulose). Enfin, une part plus ou moins importante de la MO retrouvée dans les sédiments pourra être issue des activités anthropiques (Veyssy *et al.*, 1999 ; Garnier, 2004).

- La matière organique naturelle

Lors de la sédimentation, les biopolymères (comme les lipides, les protéines, les carbohydrates) sont dégradés et condensés pour former les acides fulviques (AF) et humiques (AH), ainsi que l'humine. Ceux-ci sont encore sujets à des modifications de structure au cours du temps (pendant les diagenèses et les catagenèses), avec pour produit final le kérogène²³ et le charbon. Au cours de ces processus, les rapports hydrogène/carbone (H/C) et oxygène/carbone (O/C) diminuent, résultant en une augmentation de la teneur en carbone organique dans la matière organique.

²² REPOM : Réseau de surveillance de la qualité des eaux et sédiments de ports maritimes.

²³ Le kérogène est la substance intermédiaire entre la matière organique et les combustibles fossiles. Cette formation est l'aboutissement d'un long processus de sédimentation qui nécessite une succession de phases bien particulières.



Figure 1-5 : Schéma illustrant l'évolution des caractéristiques de la MO au cours de son altération d'après Hammes *et al.* (2007).

La MON peut agir comme sorbant dans une large gamme de taille moléculaire, de la petite protéine aux acides fulviques de 1kDa à des complexes importants tel que des débris de bois et de kérogène (>> 1000 kDa). La connaissance de la polarité de la MO, définie par la présence d'atomes d'oxygène (inclus dans les groupements carboxyles, phényles, hydroxyles, etc.), permet de renseigner sur la nature de la matière organique, mais également sur sa maturité (cf. Figure 1-5 et Tableau 1-7). Par exemple, les acides fulviques, fortement polaires, peuvent avoir un ratio (O/C) proche de 0,5. Une matière organique mûrée peut avoir un ratio (O/C) proche de 0,2 à 0,3. Le charbon par exemple possède un ratio de 0,1 (Schwarzenbach *et al.*, 2003). Les groupements polaires vont bien sûr jouer un rôle par l'intermédiaire des liaisons-hydrogènes. Ainsi, le pH et la force ionique ont des impacts sur l'arrangement des macromolécules par extension (répulsion liée aux charges de même nature sur la molécule), ou par rétractation.

Tableau 1-7 : Caractéristiques de quelques matériaux organiques naturels d'après Weber *et al.* (2001) et Allen-King *et al.* (2002). ND : Non déterminé.

MO	Age approximatif. (années)	Poids moléculaire (Daltons)	C (%)	H (%)	N (%)	O (%)
AF	$10^2 - 10^3$	700 - 2300	41-51	3,8-7	0,8	39-50
AH	$10^2 - 10^3$	$2,10^4 - 10^5$	53-57	3-6,5	2,4	32-38,5
Humine	10^3	$10^4 - 10^6$	54	4,5	ND	33
Kérogène	$10^4 - 10^6$	$10^4 - 10^6$	82-83	5-11	2,3	6-12
Charbon	$10^4 - 10^6$	105 - 106	70-97	3-5	1,8	3-25

Il est possible de différencier les biopolymères des géopolymères. Les biopolymères sont des composés identifiables de structure simple, de faible poids moléculaire, facilement dégradables (acides aminés, lipides, polysaccharides, protéines) (Croué *et al.*, 2003). Les biopolymères participent à des réactions de polymérisation et de condensation (formation de cycle aromatique) pour former les géopolymères, difficilement identifiables (humines, acides fulviques et humiques), très réactifs et riches en groupement fonctionnel. Les géopolymères constituent 70 à 90 % de la MON selon les protocoles de caractérisation et de séparation (définition opérationnelle). Ils peuvent être séparés en trois sous-groupes : i) les acides humiques, solubles à pH alcalin; ii) les acides fulviques, solubles à tout pH ; iii) les humines, insolubles à tout pH (Stevenson, 1994 ; Duchaufour, 2004).

- La matière organique condensée

La matière organique dite condensée correspond au produit de combustion communément dénommé carbone noir ou « Black Carbon » (BC). La définition la plus consensuelle du BC est celle de la matière organique thermiquement altérée. Cette définition inclut un grand nombre de types de matières organiques condensées, pouvant provenir d'un grand nombre de sources de combustions incomplètes (végétaux ou fossile) (Golberg, 1985).

Le BC se segmente en deux sous-ensembles aux propriétés sensiblement distinctes, issus de deux grands processus de formation (Accardi-Dey et Gschwend, 2003 ; Cornelissen *et al.*, 2005a ; Oen *et al.*, 2006b ; Hammes *et al.*, 2008) :

- Le type charbon (char) , composé de résidu de combustible ;
- Le type suie: formée par condensation.

Le groupe BC représente une fraction de la matière organique totale. Les travaux de Cornelissen *et al.* (2005a) ont mis en évidence une concentration moyenne de BC dans le carbone organique total (COT) de 9 % pour 300 échantillons de sédiments et de sols de nature contrastée. Les teneurs étaient comprises entre 5 et 18 %. Le BC est ubiquiste dans les sols et dans les sédiments. Le BC est très résistant à la biodégradation et possède une bonne stabilité thermique et chimique (Gustafsson *et al.*, 1997).

- La MO « expansée » et la MO « condensée »

La nomination MO « expansée » et MO « condensée » est une forme de classification de la MO des sédiments et des sols. Cette dénomination est principalement utilisée afin d'expliquer les phénomènes de sorption/désorption des contaminants. Ainsi, on parle de MO expansée, amorphe, souple ou tendre par opposition à la MO condensée, rigide et dure. Des dénominations issues de la science des

polymères sont également employées : la MO « souple » correspond au domaine « caoutchouteux » et la MO « dure » correspond au domaine « vitreux ». De même, le carbone dur (condensé) peut provenir aussi bien de la MO naturelle des sédiments (comme le kérogène) que des particules anthropiques (inclus dans le BC) (Kleineidam *et al.*, 1999 ; Xia et Ball, 1999 ; Accardi-Dey et Gschwend, 2003 ; Hong *et al.*, 2003).

2.1.2.3.2. Rôles des différentes fractions de la matière organique dans les processus de sorption des COH

Le comportement de sorption, la mobilité, l'extractabilité et la (bio)disponibilité des COH dans les sols et dans les sédiments ont été traités dans plusieurs excellentes revues de la littérature (Pignatello et Xing, 1996 ; Luthy *et al.*, 1997 ; Northcott et Jones, 2001 ; Weber *et al.*, 2001 ; Luthy *et al.*, 2003 ; Cornelissen *et al.*, 2005a et b ; Pan *et al.*, 2008 ; Cui *et al.*, 2013).

Les substances humiques (HS) représentent la plus grande fraction de la MO des sols et des sédiments. De fait, les propriétés chimiques et physiques des HS contrôlent la sorption des COH dans les sols et les sédiments dès lors que la teneur en MO est supérieure à 0,1% (valeur retenue majoritairement dans la littérature). La connaissance approfondie de la phase solide, et de la fraction dissoute est primordiale pour comprendre les phénomènes de sorption, de (bio)disponibilité et de séquestration des xénobiotiques pour ces deux matrices.

Plusieurs modèles linéaires ont été proposés pour prédire le K_{CO} (coefficient de partage entre la matière organique et l'eau interstitielle), en lien direct avec les propriétés du sorbant, comme « l'indice de connectivité moléculaire » (Bahnick et Doucette, 1988), la solubilité et le caractère hydrophobe (Chiou *et al.*, 1979 ; Karickhoff *et al.*, 1979), ou plusieurs combinaisons de propriétés telles que la polarité, la polarisabilité, la basicité et les liaisons hydrogène (Nguyen *et al.*, 2005). Initialement, ces travaux de recherche ont pu montrer que le comportement des COH pouvait plus ou moins être facilement prédit en tenant compte des propriétés physico-chimiques des contaminants et de la teneur en carbone organique dans les sols et dans les sédiments.

Cependant, de grandes variations de K_{CO} ont été rapportées (Arp *et al.*, 2009 ; Hawthorne *et al.*, 2009) et le comportement non idéal des COH, comme la sorption non linéaire, la compétitivité entre sorbés, les hystérésis observées, ont permis de contester le modèle linéaire établi. Le modèle bi-modal (Accardi-Dey et Gschwend, 2002) et le modèle de réactivité multi-domaines (Cornelissen *et al.*, 2006 ; Koelmans *et al.*, 2009) ont par la suite été proposés pour expliquer les comportements de sorption non

idéaux, souvent ou parfois observés pour les COH. Ces modèles conçoivent la MO des sédiments et des sols comme un ensemble de sites de sorption aux propriétés différentes, qui interagissent simultanément avec les composés, ce qui conduit à des isothermes de sorption globaux non linéaires. Les sites de sorption non linéaire ont été attribués à la fraction dure, compacte, condensée (domaine vitreux). Bien que plusieurs études présentent le BC comme responsable de ces isothermes non linéaires (Accardi-Dey et Gschwend, 2003), d'autres études, en parallèle, ont montré la présence de non-linéarité pour des échantillons ne présentant pas de BC (Pignatello et Xing, 1996 ; Lu et Pignatello, 2004a ; Xing *et al.*, 2005 ; Jeong *et al.*, 2008 ; Sun *et al.*, 2008). De plus, les géosorbants tels que le charbon et le kérogène présentent de fortes capacités de sorption non linéaire avec les COH (Allen-King *et al.*, 2002 ; Cornelissen *et al.*, 2005b ; Ran *et al.*, 2007). Ainsi, la MO apparaît beaucoup plus complexe aujourd'hui qu'il y a une trentaine d'années. Le comportement à court et à long terme des COH pour des matrices de sédiments ou de sols est donc fortement lié aux propriétés des différents constituants de la MO (Kottler et Alexander, 2001 ; Weber *et al.*, 2001).

2.1.2.3.2.1. Cas de la matière organique amorphe (MOA)

- Fractionnement opérationnel des HS

La MOA peut être séparée en fonction de la solubilité selon différents pH en trois classes ; acides humiques (HA), acides fulviques (FA) et humine (HM) (Weber *et al.*, 1991 ; Stevenson *et al.*, 1994 ; Duchefour, 2001). Ce fractionnement opérationnel a été également utilisé pour réaliser des essais de sorption/désorption sur les différentes fractions isolées. Selon Pan *et al.* (2006) l'HM présente une non-linéarité des isothermes plus importante que les HA et semble dominer la sorption du phénanthrène et du pyrène pour des sols. De même, l'HM semble avoir une capacité de sorption pour le benzo[a]pyrène plus importante que les HA (Zhang, *et al.*, 2009). Pan *et al.* (2006) et Xing (2001) ont montré que les hystérésis de sorption/désorption augmentaient selon l'ordre suivant $FA < HA < HM$. Des fractionnements plus poussés de l'humine ont montré que la fraction insoluble présentait la plus grande non-linéarité de sorption (Doick *et al.*, 2005 ; Wen *et al.*, 2007). Enfin, la fraction humique dans les sols et dans les sédiments est souvent responsable des liaisons irréversibles (Nam et Kim, 2002 ; Macleod et Semple, 2003). Cette méthode a également été utilisée pour déterminer la distribution des COH pour les différentes fractions (Doick *et al.*, 2005 ; Pan *et al.*, 2006 ; Wen *et al.*, 2007 ; Zhang *et al.*, 2009 ; Orecchio et Mannino, 2010).

Afin de mieux comprendre l'interaction entre les COH et les fractions de la MOA dans les sédiments, un coefficient d'affinité relative (RA) a été défini (Orecchio et Mannino, 2010). L'affinité relative est définie par la quantité de contaminants sur une fraction de la MOA (FA, HA ou humine) divisée par la quantité de contaminants normalisée par la teneur en carbone organique total. Selon Kohl et Rice (1998), l'affinité des HAP peut être classée comme suit : HA>HM>FA. Pour (Orecchio et Mannino, 2010), cette tendance n'a pas été vérifiée pour 7/8^{ième} des sédiments caractérisés. Dans le même ordre d'idée Pan *et al.* (2006) ont montré une très forte séquestration des HAP dans le pool non labile (Humine et géosorbant). Plusieurs études ont reporté que plus de 93% des contaminants (HAP des sols) sont principalement sorbés sur la fraction résiduelle (non labile) des sols (Nam et Kim, 2001 ; Macleod et Semple, 2003). Les différences obtenues par les auteurs peuvent être expliquées par le fait que le fractionnement effectué de la MOA, en HA, FA et HM, est un fractionnement chimique qui ne prend pas en considération les différentes propriétés de sorption des constituants des sols et des sédiments (Wang et Xing 2005). Ainsi ce fractionnement opérationnel ne permet pas de prédire les interactions entre la MOA et les COH, mais apparaît fortement intéressant en terme de spéciation opérationnelle. En effet, ce fractionnement permet de déterminer la distribution des contaminants selon les fractions dites labiles et immobiles (insolubles dans l'eau).

- Propriétés chimiques de la MOA

La composition élémentaire ou l'identification des groupes fonctionnels des matériaux ont été utilisées afin de corréler les caractéristiques de sorption de la MOA vis-à-vis des COH. Ainsi, d'un point de vue général, la non-linéarité croît avec le degré d'aromaticité de la MOA, cette aromaticité augmentant avec la maturité diagénétique et la nature condensée de certains constituants de la MOA (Gauthier *et al.*, 1986 ; Chin *et al.*, 1997 ; Perminova *et al.*, 1999 ; Xing, 2001 ; Ding *et al.*, 2002 ; Wang et Xing, 2005 ; Golding *et al.*, 2005 ; Gunasekara *et al.*, 2003).

De plus, plusieurs auteurs ont montré que la fraction aliphatique de la MOA se retrouve principalement dans l'humine (Kang et Xing 2005 ; Xing *et al.*, 2005). Par ce constat, et par le fait que l'humine présente une grande capacité de sorption vis-à-vis des COH, la fraction aliphatique de la MOA semblerait dominer la sorption des COH dans les sols et dans les sédiments (Mao *et al.*, 2002 ; Salloum *et al.*, 2002 ; Simpson *et al.*, 2003 ; Chefetz *et al.*, 2006 ; Sun *et al.*, 2008). Par conséquent, une conclusion plus réaliste pourrait être que les fractions carbonées aromatiques et aliphatiques jouent un rôle majeur dans l'adsorption globale des COH, ce qui conduit à dire que la polarité pourrait être un paramètre pertinent pour décrire les mécanismes de sorption (King et Xing, 2005). Plusieurs études ont montré qu'il est possible de faire le lien entre la polarité de la MO et les interactions COH-MO (Xing *et al.*, 1994 ; Xing, 2000 ; Chen et Xing, 2005). La prise en compte du poids moléculaire a

également permis de réaliser des corrélations positives avec les coefficients de partage entre le carbone organique total (COT) et l'eau interstitielle (K_{COT}) (Chin *et al.*, 1994, 1997 ; Hur et Schlautman, 2004). Malgré les différentes corrélations, aucun consensus n'a abouti pour relier les propriétés de la MOA au phénomène de sorption des COH. Récemment, Arp *et al.* (2009) ont utilisé le pp-LFER (polyparameter – linear free energy relationship) pour prédire le K_{COT} des PCB et HAP pour des sédiments. Les résultats ont été très concluants. Ce modèle, basé sur les propriétés structurales thermodynamiques des composés chimiques sera détaillé dans le Chapitre V. Il est cependant très difficile de prédire les interactions entre les constituants des sols et des sédiments et les COH, car la MOA est un matériel en constante évolution et d'une très grande hétérogénéité.

- Conformation physique de la MOA et caractéristique de sorption

La conformation physique des états vitreux et caoutchouteux de la MO a été initialement utilisée en science des polymères. La rigidité d'un polymère est décrite en utilisant la température de transition vitreuse-caoutchouteuse (T_g). Généralement, la T_g augmente avec l'augmentation de la réticulation et la force d'attraction entre les molécules du polymère (Weber *et al.*, 1999 ; Zhang *et al.*, 2007).

La théorie des polymères a été utilisée pour expliquer les comportements non linéaires de la MOA (Xing *et al.*, 1996 ; Xing et Pignatello, 1997). La MO macromoléculaire des sols et des sédiments est caractérisée comme étant amorphe (Lu *et al.*, 2004) et pouvant se présenter à la fois sous un état « caoutchouteux » (chaines carbonées souples) ou « vitreux » (chaines carbonées rigides). Ceci dépend également de la nature de la concentration de cette matière organique (sorbant ou géosorbant), de sa structure et de la température du milieu. Récemment, des mesures thermomécaniques sur des acides humiques ont montré une évolution de l'état mécanique, allant du domaine vitreux au domaine caoutchouteux lorsqu'on augmente la température de 25 à 70°C (LeBoeuf et Weber, 1997, 2000 ; Young et LeBoeuf, 2000 ; DeLapp *et al.*, 2004). L'état vitreux est représenté comme ayant des domaines de sorption double: un domaine de sorption malléable qui pourrait créer des cavités et un domaine de sorption qui est rigide, et qui se présente sous la forme de nanopores rigides. La présence de cavités traduit un état de non-équilibre persistant du solide. La sorption sur des solides vitreux est généralement approchée par des modèles dits « dual mode » (DMM). Ainsi, la sorption dans le domaine souple de la MOA est principalement représentée par un isotherme linéaire et le domaine rigide, présenté par les nanopores, est représenté par un isotherme non linéaire (Lu et Pignatello, 2004a). De telles structures pourraient expliquer les phénomènes d'hystérésis observés par des essais de sorption/désorption (Fleming et Koros, 1990 ; Hong *et al.*, 1996 ; Vrentas et Vrentas, 1996 ; Wang *et al.*, 1998 ; Sander et Pignatello, 2005). Le domaine vitreux contient des pores non relâchés (ou trous) et le remplissage de ces pores par des COH se traduit par une sorption de type Langmuir. Ce

processus n'est pas figé, de nouvelles cavités peuvent être créées et se déformer par gonflement, indiquant une plus grande irréversibilité (une plus grande non-linéarité) (Lu et Pignatello, 2002). La formation et la déformation des nouvelles cavités s'effectueraient sur des temps élevés et cette MO pourrait mémoriser la déformation occasionnée par les composés sorbés. Ce phénomène est appelé l'effet de conditionnement (« conditioning effect ») (Xia et Pignatello, 2001 ; Lu et Pignatello, 2002, 2004a ; Sander *et al.*, 2006 ; Wang et Xing, 2007). Si la concentration en COH est suffisamment élevée, les domaines vitreux pourraient « fondre ». Ainsi, l'absorption globale présenterait des isothermes plus linéaires. Cette concentration de sorbant (point de transition) est noté S_g (isotherme de concentration de transition vitreuse)(« isothermal glass transition concentration ») (Xia et Pignatello, 2001).

En termes de comportement à long terme, Lu et al (2004) ont montré que la MOA au contact de COH, va créer des cavités, enfermant les contaminants et les rendant ainsi moins disponibles (augmentation de la non-linéarité avec le temps - effet de conditionnement). Selon les mêmes auteurs, la MOA n'est pas un sorbant passif, mais répond au final de façon spécifique à la présence des COH, fonction de leurs structures et leurs concentrations. La caractérisation du domaine vitreux semble être très utile pour décrire les caractéristiques de sorption de la MOA. Les composés aromatiques forment des régions condensées, avec une structure globalement rigide alors que les composés aliphatiques ont une structure globalement flexible (Xing et Chen, 1999 ; Chien et Bleam 1998). La conformation (état physique) de la MOA est soumise à l'évolution des conditions environnementales (température) sans pour autant changer de composition chimique. Ainsi, la rigidité globale de la MOA peut donner des informations importantes pour la sorption des COH. D'une manière générale, la réticulation, la présence de liaisons insaturées, et le poids moléculaire élevé peuvent diminuer la flexibilité moléculaire de la MOA et, ainsi, favoriser un état vitreux (Lu et Pignatello 2004a). Bien que des méthodes indirectes aient été utilisées pour décrire la rigidité de la MO, telles que l'oxydation chimique (Ju et Young, 2004) et la T_g (Lu et Pignatello, 2004a), il n'existe pas à ce jour, de méthodes permettant de déterminer et de mesurer quantitativement les domaines vitreux de la MO.

Par ailleurs, puisque la formation de pores et leur déformation peuvent modifier le caractère linéaire de la sorption, la porosité et le degré d'hystérésis peuvent être des descripteurs plus pertinents et directs pour évaluer la sorption des COH sur la MO. La mesure classique de la porosité est principalement basée sur la sorption d'azote. Cependant, les températures ambiantes des essais en laboratoire sont trop faibles pour que l'azote pénètre profondément dans les pores internes de taille nanométrique de la MO (Pignatello, 1998). La mesure de la porosité par la sorption du dioxyde de carbone semble être plus appropriée pour établir un lien entre les interactions de la MO et des COH (Pignatello, 1998 ; Mikutta et Mikutta, 2006).

La Figure 1-6 résume l'importance de la formation de nouvelles cavités et la déformation de celles-ci liée à l'effet du conditionnement sur la sorption et la désorption. De plus, comme cité précédemment, la matière organique condensée, regroupée sous le nom de BC, jouerait un rôle prépondérant sur l'obtention d'isothermes de sorption non linéaire pour les COH.

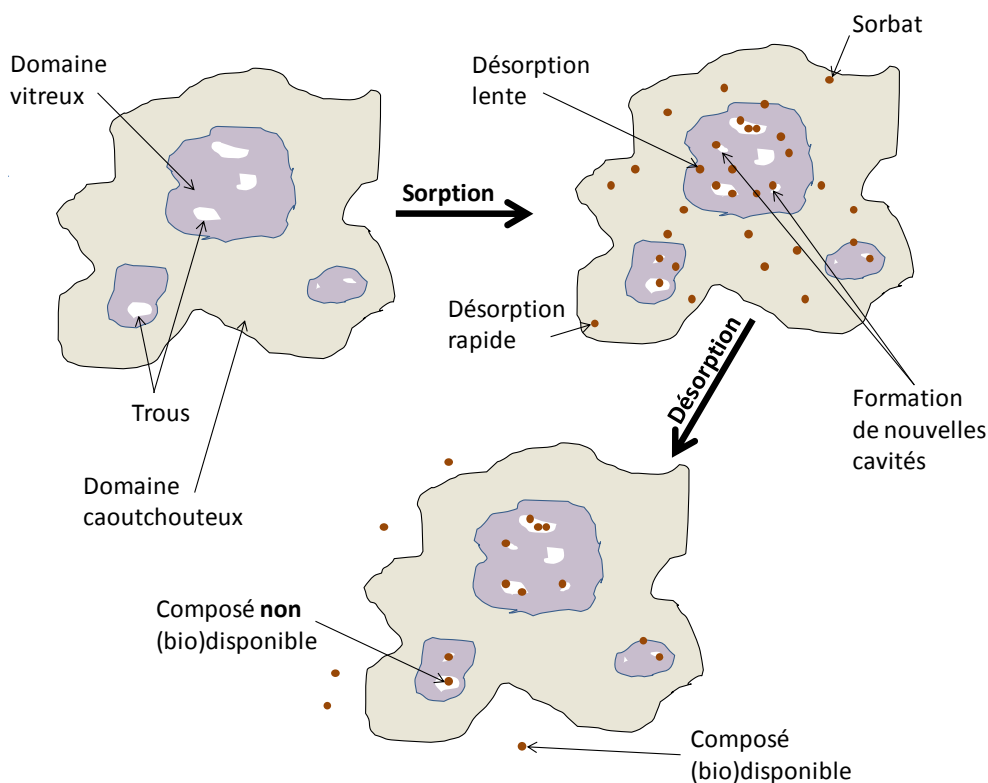


Figure 1-6 : Influence des trous (« hole ») sur la sorption et la désorption des COH. La présence d'une matière organique gonflante (vitreuse) est potentiellement responsable des hystérésis observées. Schéma inspiré et redessiné d'après Pan *et al.* (2008).

2.1.2.3.2.2. Le Black Carbon

- Propriété de sorption du Black Carbon

Le Black Carbon (BC), comme indiqué précédemment, peut être vu comme des matériaux thermiquement altérés. L'origine du BC semble caractériser ses propriétés de sorption. Des études ont donc porté sur une caractérisation plus spécifique des capacités de sorption de la matière organique

condensée. Xiao *et al.* (2004) ont ainsi déterminé les isothermes de sorption du naphthalène et du phénanthrène pour différents types de sorbants ; du kérogène (KB), des acides humiques (HA), un mélange de kérogène et d'acides humiques et de BC. La méthode de séparation des différentes fractions a été mise au point par Song *et al.* (2000). La méthode se base sur une minéralisation afin d'éliminer la matière minérale et les lipides, suivie par une augmentation du pH afin d'isoler les acides humiques. La séparation entre le BC et le kérogène s'effectue par l'oxydation du kérogène par une solution de dichromate de potassium. Ces travaux mettent en évidence un fort pouvoir de sorption des HAP sur les fractions condensées (kérogène et BC) dans les sédiments qui présentent des isothermes de sorption non linéaires. Afin de mieux appréhender les propriétés de sorption du BC, Jonker et Koelmans (2002a) ont réalisé une étude microscopique sur des suies issues de divers processus de combustion ou de condensation. La surface spécifique, la porosité et la densité spécifique de ces suies ont également été déterminées ainsi que les coefficients de partage pour 11 PCB et 11 HAP pour différents sorbants : suie issue des particules automobiles, goudron de houille, charbon de bois, cendre volante, charbon actif et graphite. La suie issue de la combustion de produits fossiles est composée de nanoparticules structurées en grappe. Les particules issues de la combustion de bois et du charbon ont une morphologie plus solide et plus grossière. Ces remarques sont également valables pour le charbon et le charbon actif. Les travaux de Jonker et Koelmans (2002a) ont ainsi mis en évidence des propriétés physico-chimiques différentes pour différentes matières organiques condensées, mais souvent regroupées sous le nom de Black Carbon. Cependant les matrices discutées ont des coefficients de partage très élevés. Les résultats des travaux de Jonker et Koelmans (2002a) sont présentés ci-après. Il est à noter que les coefficients de partage K_{BC}^{24} sont très élevés et systématiquement mille fois supérieurs aux coefficients de partage de la matière organique amorphe. Les valeurs diffèrent d'une matrice à l'autre : la suie issue du trafic routier et de la combustion des comburants montrent les coefficients de partage les plus élevés pour les HAP. Concernant les PCB ; le charbon actif semble le plus efficace en terme de sorption. Les variations des coefficients de partage sont plus importantes concernant la famille des PCB. Les valeurs peuvent varier de 1 à 4 ordres de magnitude en fonction des sorbants et des molécules pour les PCB et de 1 à 2 ordres de magnitude pour les HAP. Afin de mieux caractériser les processus de sorption des HAP par les différentes suies, les coefficients de partage ont été déterminés pour les HAP natifs et des HAP ajoutées (homologues deutérés) à la suspension matière organique/eau. Bien que les homologues deutérés présentant des propriétés physico-chimiques proches des HAP natifs, les deux types de HAP sont sorbés différemment. D'après les auteurs, les HAP natifs occuperaient des sites où l'énergie de sorption serait la plus forte. Une autre hypothèse serait que la fraction des HAP natifs ne serait pas « désorbables »,

²⁴ K_{BC} coefficient de partage entre le Black Carbon et l'eau.

car absorbée à l'intérieur de la matrice, ce qui correspondraient soit au vieillissement de la MO (Pignatello et Xing, 1996 ; Kelsey *et al.*, 1997 ; Luthy *et al.*, 1997 ; Alexander, 2000), point remis en question par les études de Lamoureux et Brownawell (1999), Jonker et Smedes (2000) et Ten Hulscher *et al.* (1999), soit à l'emprisonnement des HAP dans la suie lors de sa production. D'après Thorsen *et al.* (2004), la suie et les HAP sont produits en même temps.

La BC est donc un matériel hautement condensé et aromatique. Du fait de sa structure et de sa composition, le BC est considérée comme très résistant aux processus d'altération, ainsi il est considéré comme persistant dans l'environnement. Au sein du BC, le goudron de houille (« coal tar ») a été identifié comme une des phases les plus absorbantes dans plusieurs sédiments impactés tels que ceux des ports (Ghosh *et al.*, 2003) et pour les sols des centrales de gaz (Khalil *et al.*, 2006). Les propriétés des différents types de BC sont présentées dans le Tableau 1-8.

Tableau 1-8 : Formation, propriétés et identification de quelques types de BC d'après Ghosh *et al.* (2003).

BC	Formation	Source	Morphologie et structure	Aire de surface basée sur l'adsorption d'azote
Suie	Combustion incomplète	Combustible fossile (chauffage domestique, trafic routier, centrale à charbon); biomasse (feu de forêt, feu de cheminé)	De taille micrométrique, en conglomérat, formé par un agencement de feuille de carbone aromatique formé par condensation	Valeur médiane: $63 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$; Valeurs comprises entre 39 et $90 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$
Charbon de bois	Combustion incomplète		De 1 à $100 \mu\text{m}$	Valeur médiane: $201 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$; Valeurs comprises entre 8 et $370 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$
Coke	Charbon calciné dans des fours sans apport d'oxygène	Charbon bitumeux	Equivalent au charbon	
Charbon	Diagenèse et catagenèse des plantes	Plantes terrestres	Macromolécules désordonnées	Valeur médiane: $2,4 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$; Valeurs comprises entre $1,5$ et $4,6 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$
Kérogène	Diagenèse et catagenèse des algues et des bactéries	Bactéries et algues	Macromolécules larges et désordonnées, condensées	Valeur médiane: $5,1 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$; Valeurs comprises entre $3,4$ et $11,7 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$

- Identification et quantification du BC

De nombreuses études ont porté sur l'analyse du BC dans le domaine des contaminants atmosphériques et ont ainsi amené les chercheurs à s'orienter vers la quantification du BC dans l'atmosphère. La revue de Watson *et al* (2005) reprend et compare les méthodes analytiques utilisées dans ce domaine. Cette étude montre que la composition du BC est relativement similaire, mais peut présenter des différences, principalement, quantitatives. La difficulté dans l'analyse du BC est sa variabilité et son hétérogénéité de par sa nature et par sa taille (Hammes *et al.*, 2007). La chimie de ces matériaux, regroupés sous le nom de BC, varie avec le degré d'exposition à la combustion et à son mécanisme de production (Baldock et Smernik, 2002 ; Czimczik *et al.*, 2002 ; Nguyen *et al.*, 2004).

Le BC est un continuum de produits de combustion, du faiblement calciné et dégradable au produit fortement calciné, suie réfractaire. Tous les composés du continuum sont riches en carbone, hétérogènes et présentent des structures aromatiques. L'aromaticité est directement corrélée avec la température de combustion.

Les méthodes pour déterminer de la nature du BC et la quantité du BC peuvent être variées ; optiques (Clarke *et al.*, 1987), thermiques (Cachier *et al.*, 1989 ; Gustafsson *et al.*, 1997), chimiques (Gillespie, 1990 ; Verardo, 1997) microscopiques (Smith *et al.*, 1975), spectroscopiques (Skjemstad *et al.*, 1999) et par marqueurs moléculaires (Elias, 2001). Les trois premières méthodes supposent que les types de BC (cf. Tableau 1-8) peuvent être différenciés par leurs volatilités, oxydabilités, et leurs propriétés chimiques et optiques respectives. Quelques méthodes sont présentées dans le Tableau 1-9.

Les techniques microscopiques sont largement utilisées pour caractériser le BC. En fonction de la taille des particules et de la méthode, la microscopie peut être améliorée par l'utilisation d'un stéréoscope ou un microscope à transmission d'électron (MET). Les méthodes optiques permettent d'apprécier la taille des particules et ainsi de fournir des informations sur le transport et le type de source.

Tableau 1-9 : Méthodes principalement utilisées dans la quantification du BC. Principes et possibles effets sur la quantification du BC d'après Hammes *et al.* (2008).

Méthodes	Principes	Possibles effets sur la quantification du BC	Références
Oxydation thermochimique à 375°C (CTO-375)	échantillons oxydés à 375°C pendant 18 h après un traitement à l'acide. La quantification des résidus correspond au BC. Quantification par COTmètre	Surestimation : Les minéraux associés et la fraction labile de la MO pourraient être calcinés durant l'oxydation. Sous-estimation : Oxydation violente, en dessous de 500°C, oxydation presque totale	Gustafsson <i>et al.</i> , (2001)
Adapté de la CTO-375	Echantillons déminéralisés par une hydrolyse réactive de la MO avant oxydation thermique à 375°C- Quantification par COTmètre	Sous-estimation: Les particules hydrophobes pourraient être éliminées durant le lavage; Oxydation violente, en dessous de 500°C, oxydation presque totale	Gélinas <i>et al.</i> , 2001
Formation de "benzene polycarboxylic acid" (BPCA)	Echantillons oxydés dans HNO ₃ pendant 8 h après le retrait des cations polyvalents avec de l'acide, pour former du BPCA - Quantification par GC-FID	Surestimation : Les composés aromatiques non-BC sont détectés Sous-estimation: Les particules larges et hautement condensées ne peuvent être détectées	Brodowski <i>et al.</i> , 2005
Oxydation par l'acide dichromate (Cr ₂ O ₇)	échantillons oxydés dans du K ₂ Cr ₂ O ₇ /H ₂ SO ₄ après un traitement acide. Quantification des résidus par COTmètre	Surestimation : Les composés aromatiques non-BC sont détectés	Song <i>et al.</i> , 2002
"Thermal optical transmittance and reflectance" (TOT/R)	Echantillons chauffés à 900°C sous un flux d'oxygène et d'hélium. Quantification des résidus de carbone par laser ("laser transmittance and reflectance"), suivi par GC-FID	Surestimation: La couleur noire de certains matériaux carbonés est prise pour du BC	Schmid <i>et al.</i> , 2001
Photooxydation UV (UV)	Echantillons photo-oxydés à 2,5KW pendant 2 h sous flux d'O ₂ . Quantification des résidus utilisant la RMN ¹³ C, puis par COTmètre	Surestimation: Les composés aromatiques non BC sont faussement détectés comme du BC	Skjemstad <i>et al.</i> , 1999
"Thermogravimetry coupled with differential scanning calorimetry" (TG-DSC)	Echantillons chauffés à 999°C. Mesure des espèces de carbone par pesée avant et après traitement	Surestimation: Tous les composés résistants sont considérés comme du BC	Lopez-Capel <i>et al.</i> , 2005
Oxydation au chlorure de sodium (NaClO)	Echantillons traités 3 fois par du NaClO ₂ pendant 4 h, après un traitement acide. La quantification des résidus est effectuée par RMN et COTmètre	Sous-estimation: Oxydation violente, possibilité d'avoir oxydé presque tout le BC	Simpson et Hatcher, 2004

Les techniques thermiques sont souvent utilisées dans l'analyse de particules atmosphériques (Schmidt et Noack, 2000). Cette méthode repose sur une combustion du matériel organique sous flux d'oxygène après traitement de l'échantillon à l'acide chlorhydrique. En effet, le BC est considéré comme thermiquement stable. Après analyse du carbone organique total avant et après traitement, la quantité

de BC peut être calculée. Cette approche reste purement quantitative. Ces méthodes ont initialement été développées dans le cadre d'un suivi des particules atmosphériques et ont par la suite été adaptées pour des matrices plus complexes comme dans les sols et les sédiments (Maselio *et al.*, 2004).

Les techniques chimiques impliquent des prétraitements afin d'éliminer les carbonates et les silicates. Pour éliminer le kérogène, les substances humiques et d'autres matériels organiques, on utilise des agents oxydants puissants, tels que le dichromate de potassium, l'acide nitrique, le peroxyde d'oxygène, souvent combiné et à différentes températures. La fraction résistante peut ainsi être caractérisée par résonance magnétique nucléaire (Skjemstad *et al.*, 1996) par spectroscopie de masse (Bird et Gröcke, 1997), ou encore par des méthodes spectrométriques comme l'infrarouge (Herring, 1985).

Récemment, Hammes *et al.* (2007) ont réalisé une étude de comparaison des méthodes utilisées pour quantifier le BC parmi 17 laboratoires sur 12 matériaux référencés. Les 12 produits référencés sont regroupés en trois classes ; matériels interférents non BC (melanoïdine, marne, charbon bitumeux, lignine), matériels produits par le laboratoire (« n-hexane-soot », charbon de bois, charbon d'herbe (« grass char »)) et matrices environnementales (sédiment marin, sols, matière organique dissoute et aérosol). Sept méthodes de quantification ont été comparées (CTO-375, BPCA, CR_2O_7 , TOT/R, TG-DSC, NaClO et UV) (cf. Tableau 1-9). Les résultats de cette étude mettent en évidence les avantages et les inconvénients pour chaque étude. Il ne semble pas y avoir une méthode qui permet de répondre à chaque problématique, mais plutôt une spécificité de chacune en fonction du substrat analysé.

Il reste que la méthode chimiothermique (CTO-375) développée par Gustafsson *et al.* (2001) pour la quantification du BC dans les sédiments, apparaît dominer le reste des méthodes. Cette méthode est référencée dans de très nombreuses publications (Cornelissen *et al.*, 2004a ; Cornelissen *et al.*, 2005a, Arp *et al.*, 2009 ; Koelmans *et al.*, 2009). Cette méthode selon Hammes *et al.* (2007) semble fournir une excellente différenciation entre la suie (soot) (matériels condensés) et le charbon (matériel carbonisé). De plus, elle est techniquement facilement réalisable (nécessité d'un four tubulaire avec contrôle de la température et du flux d'oxygène).

2.1.2.3.2.3. Rôle du BC dans la sorption des COH

Le BC apparaît jouer un rôle très important dans l'environnement. La suie et le charbon présentent des qualités de sorbants très puissants envers les HAP (Gustafsson et Gschwend, 1997 ; Dachs et Eisenreich, 2000 ; Jonker et Smedes, 2000 ; Jonker et Koelmans, 2001 ; Jonker et Koelmans, 2002a et b ; Cornelissen *et al.*, 2004a et b ; Lohmann et Lammel, 2004 ; Lohmann *et al.*, 2005). Le BC joue

également un rôle de « supersorbant » pour les polychlorobiphényles (PCB) (Jonker et Smedes, 2000 ; Jonker et Koelmans, 2002a et b ; Bucheli et Gustafsson, 2003 ; Cornelissen *et al.*, 2004a), pour les polychloro dibenzo-p-dioxine et furannes (Bärring *et al.*, 2002; Persson *et al.*, 2002), et pour les polybromo-diphényléthers (Bärring *et al.*, 2002). 50 à 90 % des PCB et 80 à 95 % des HAP seraient ainsi sorbés sur la phase BC (Accardi-Dey *et al.*, 2002 ; Cornelissen *et al.*, 2004a ; Lohmann *et al.*, 2005 ; Moermond *et al.*, 2005).

Dans une vision plus générale, le BC joue un rôle de piège très important pour les polluants organiques persistants. L'affinité des COH pour une phase pure de BC est extrêmement élevée (Koelmans *et al.*, 2006). La variabilité des K_{BC} peut être expliquée selon Koelmans et al. (2006) par 4 facteurs :

Facteur 1 : le mode de piégeage des COH sur le BC. Deux modes de piégeage des COH sur le BC existent dans la littérature :

- a. Occlusion physique à l'intérieur des pores du BC et/ou par piégeage dans les macrostructures du BC lors de sa formation ;
- b. Adsorption réversible sur la surface extérieure ou dans les pores du BC.

L'occlusion des COH dans les pores du BC rend bien compte d'un caractère semi-irréversible, sauf s'il y a dégradation et/ou évolution du BC. Jonker et Koelmans (2002b) ont montré qu'en deux mois, entre 50 et 95 % des HAP natifs ont été rendus indisponibles dans l'eau. Les interactions entre les COH et la surface du BC sont de type Van der Waals (Schwarzenbach *et al.*, 2003). Les deux mécanismes de fixation (par occlusion et/ou par adsorption) peuvent expliquer les variations existantes des K_{BC} relevées par différents auteurs.

Facteur 2 : les niveaux de contaminations élevés. Des concentrations importantes en COH amènent à des K_{BC} plus faibles, car on se situe dans la partie haute des isothermes non linéaires de sorption. Cette non-linéarité peut être expliquée par la variabilité de la géométrie des sites, mais également par le principe de saturation des sites de sorption de surface (Koelmans *et al.*, 2006).

La sorption non linéaire est exprimée par l'expression suivante :

$$q = K_{f,BC} C^{n_{F,BC}} \quad \text{Equation 1-1}$$

avec q et C , les concentrations sorbées sur la fraction solide et dissoute, respectivement, K_f , le coefficient de Freundlich pour la sorption sur le BC et $n_{F,BC}$ le coefficient de Freundlich qui varie de

0,24 à 1 avec pour une moyenne 0,62 \pm 0,22 (Bucheli et Gustafsson, 2000 ; Kleineidam *et al.*, 2002 ; Cornelissen *et al.*, 2004a ; Yang *et al.*, 2004).

Facteur 3 : la différence de composition du BC. Ces variations peuvent être normalisées à la surface spécifique du BC (Van Noort *et al.*, 2004). Une analyse statistique réalisée par Jonker et Koelmans (2002b) a pu montrer que la valeur des K_{BC} pour des PCB et HAP ajoutés était négativement corrélée à la moyenne des diamètres des pores du sorbant.

Facteur 4 : la sorption des HAP natifs est positivement corrélée au volume moléculaire des HAP. Ceci est cohérent avec le mécanisme d'occlusion présenté précédemment, où les molécules à haut poids moléculaire ont des difficultés à sortir du matériau en raison des gênes stériques intermoléculaires. De plus ces molécules planaires ont des surfaces d'association plus grandes et dont une meilleure affinité pour les interactions de type Van der Waals (Jonker et Koelamns, 2002b ; Schwarzenbach *et al.*, 2003 ; Van Noort *et al.*, 2004).

Les interactions entre le BC et les contaminants, et donc les processus de sorption, dépendent à la fois des caractéristiques physico-chimiques du BC et de celles du contaminant.

- Capacité maximale de sorption par le BC

La capacité d'adsorption maximale (Q_{max}) peut être définie comme suit :

$$Q = b \cdot C \cdot Q / (1 + b \cdot C) \quad \text{Equation 1-2}$$

Avec b , un coefficient d'affinité de sorption (Koelmans *et al.*, 2006). La capacité de sorption maximale (Q_{max}) dépendrait fortement du sorbant et du sorbé. La variation du Q_{max} , parmi les différents type de BC, est systématique (Van Noort *et al.*, 2004).

Q_{max} selon les caractéristiques physico-chimiques du composé sorbé. En général, les valeurs de Q_{max} diminuent fortement avec l'augmentation de la taille des molécules sorbées. Par exemple les valeurs de Q_{max} pour le PCB 169 (6 chlores) sont de 1 à 2 ordres de magnitude plus faibles que celles obtenues pour le PCB 18 (3 chlores). De même que pour le PCB 169, les valeurs de Q_{max} sont de 3 à 4 ordres de magnitude plus faibles que celles obtenues pour le phénanthrène. Ces résultats suggèrent ainsi une forte dépendance du Q_{max} avec la dimension du sorbé (Van Noort *et al.*, 2004). Van Noort *et al.* (2004) ont présenté des corrélations négatives entre l'aire de contact (AC) et la capacité maximale d'adsorption. L'aire de contact a été calculée à partir de la projection de l'ombre sur une surface plane

pour une représentation 3D des molécules. Ainsi, ils ont pu mettre en évidence que l'aire de contact, mais également l'épaisseur des molécules jouait un rôle important sur la détermination du Q_{\max} . Ainsi, les valeurs de Q_{\max} sont plus importantes pour les HAP, les PCB ortho non substitués suivi par les PCB mono et di ortho. Les PCB sont des molécules plus « épaisses » que les HAP qui ont une structure planaire. Selon les mêmes auteurs, les sites de sorption sont situés dans des micropores étroits, plutôt que sur des surfaces librement accessibles, permettant ainsi aux molécules peu volumineuses de pénétrer plus facilement et d'accéder à un plus grand nombre de sites (Van Noort *et al.*, 2004). D'une façon générale, plusieurs études ont démontré que les molécules planaires sont plus fortement sorbées par le BC, avec des isothermes de sorption non linéaire plus prononcés (Jonker et Smedes, 2000 ; Jonker et Koelmans, 2002b ; Cornelissen *et al.*, 2005a et b).

Q_{\max} selon le type de (géo)sorbant. Les géosorbants, comme indiqué plus haut, peuvent être divisés en deux familles de sorbants carbonés : les matériaux résultant d'une combustion (cendre, suie) et les matériaux carbonisés (charbon, charbon de bois, charbon activé et graphite). Les deux groupes de sorbants sont formés selon deux processus différents, ce qui traduit des caractéristiques physico-chimiques différentes. De façon générale, les composés résultant de la combustion présentent des taux d'oxygène plus élevés que les matériaux carbonisés (Clague *et al.*, 1999). Selon Van Noort *et al.* (2004) la présence de groupements oxygénés limiterait l'accessibilité des COH aux sites d'adsorption.

Ces mêmes auteurs utilisent l'aire de contact et la teneur en carbone organique comme descripteurs quantitatifs pour en déduire la capacité maximale d'adsorption sur le BC. Quelques exemples de relations sont présentés ci-après pour les HAP et les PCB :

HAP:

$$\text{Log } Q_{\max} (\text{nmol.m}^{-2}) = 5,43 + 3,34 f_{\text{co}} - 2,89 (\text{AC}) \quad \text{Equation 1-3}$$

Non-o-PCB:

$$\text{Log } Q_{\max} (\text{nmol.m}^{-2}) = 12,22 + 3,77 f_{\text{co}} - 8,05 (\text{AC}) \quad \text{Equation 1-4}$$

Mono-o-PCB:

$$\text{Log } Q_{\max} (\text{nmol.m}^{-2}) = 10,57 + 3,65 f_{\text{co}} - 7,35 (\text{AC}) \quad \text{Equation 1-5}$$

di-o-PCB:

$$\text{Log } Q_{\max} (\text{nmol.m}^{-2}) = 7,99 + 3,14 f_{\text{co}} - 5,44 (\text{AC}) \quad \text{Equation 1-6}$$

avec f_{co} le teneur en carbone organique total et AC l'aire de contact des COH relative à l'aire de contact du naphthalène (valeur de 1).

2.1.2.4. Rôle des NAPL dans la sorption des COH

De nombreux travaux menés dans les années 90 ont mis en évidence l'importance des phases liquides non aqueuses (NAPL) dans le transport des HAP (Först *et al.*, 1990 ; Först *et al.*, 1993) et dans le transport des PCB (Sun et Boyd, 1991). Les fractions huileuses (hydrocarbures totaux) montrent de grandes capacités de sorption, similaires, voire supérieures, en ce qui concerne les HAP et les PCB, à celles observées pour le BC (Jonker *et al.*, 2003 ; Cornelissen *et al.*, 2005a et b ; McNamara *et al.*, 2005 ; Jonker et Barendregt, 2006). Ainsi, ces matrices carbonées peuvent servir de réservoirs de sorption supplémentaires et non négligeables pour les COH (Jonker *et al.*, 2003).

Sur ce thème, les recherches ont débuté sur des sols historiquement ou artificiellement contaminés. Ces études ont montré que le coefficient de partage des COH dans des hydrocarbures récents est comparable aux coefficients de partage avec l'octanol (Jonker *et al.*, 2003). Par ailleurs, la présence d'hydrocarbures récents (« fresh oil ») augmenterait la solubilité des COH dans l'eau par effet de co-solvation (Walter *et al.*, 2000).

En revanche, des phases d'hydrocarbures vieilles (« weathered oil ») que l'on rencontre au niveau de sites historiquement contaminés, se comporteraient comme une phase de sorption additionnelle, réduisant la concentration en COH dans les eaux interstitielles et par la même, leur (bio)disponibilité et donc leur biodégradabilité (Sun et Bloyd, 1991 ; Ghosh *et al.*, 2000a et b). La différence de comportement entre des hydrocarbures récents et maturés (vieillis) est liée au fait que les composés les moins récalcitrants ont été dégradés et/ou lixiviés et qu'il ne reste que la partie la plus résistante à la dégradation. Cette fraction, insoluble, est nommée UCM « Unresolved Complex Mixture » ou massif de composés non résolus, qui fait référence à la technique d'analyse utilisée (chromatographie phase gazeuse) (Frysiner *et al.*, 2003). Les hydrocarbures résiduels peuvent être caractérisés comme très résistants à la dégradation et se présentant sous la forme de complexes, composés de milliers de molécules avec une prédominance de composés à hauts poids moléculaires tels que : des alcanes ramifiés, cycloalcanes, HAP, naphthéno aromatiques et présentant un fort caractère hydrophobe (Frysiner *et al.*, 2003). Selon Trindade *et al.* (2005), les hydrocarbures vieillis sont principalement composés de chaînes carbonées supérieures à C₂₅ qui ne peuvent être dégradées par les microorganismes endogènes. Egalement, il a été suggéré que les hydrocarbures agissaient à la fois ;

- comme un « plastifiant » qui est un agent de gonflement naturel, permettant d'augmenter les sites de sorption pour les COH (Zemanek *et al.*, 1997) ;

- mais également comme « compétiteur » pour l'occupation potentielle des sites de sorption des COH (Cornelissen *et al.*, 1999).

Très peu d'études ont ciblé le comportement de sorption des COH lié à la présence d'hydrocarbures dans les sédiments. Trois études principales font référence (Jonker *et al.*, 2003 ; McNamara *et al.*, 2005 ; Jonker et Barendregt, 2006). L'influence des hydrocarbures sur la sorption des COH est principalement liée à la concentration et à l'état de vieillissement des hydrocarbures (Jonker *et al.*, 2003 ; McNamara *et al.*, 2005). Le type d'hydrocarbure ne semblerait pas affecter les valeurs de K_{oil} (coefficient de partage entre les hydrocarbures et l'eau). Des études réalisées par Jonker *et al.* (2003) et Jonker et Barendregt (2006) ont utilisé des hydrocarbures de composition et de viscosité différentes sans montrer de différence réellement significative. En d'autres termes, la nature de la fraction d'hydrocarbure (FH) ne semble pas influencer la sorption des COH. Ceci implique que (i) la sorption des COH sur la FH ne serait pas contrôlée par les propriétés physico-chimiques de celle-ci ou bien (ii) que les propriétés physico-chimiques des hydrocarbures ne diffèrent pas suffisamment pour affecter leur comportement de sorption (Jonker et Barendregt, 2006). Que ce soit sur des FH récentes ou vieilles, la sorption des congénères de PCB reste proportionnelle à leur caractère hydrophobe. En revanche, cette tendance ne se vérifie pas pour les HAP. En effet, sur des FH vieilles, la sorption des HAP semble être indépendante du caractère hydrophobe des composés, présentant une valeur unitaire du $\log K_{oil}$ de $7 \pm 0,24$ (Jonker *et al.*, 2003).

Effet du vieillissement sur la sorption des COH. L'influence du caractère hydrophobe des COH tend à diminuer avec le vieillissement de la FH. Ainsi Jonker et Barendregt (2006) présentent des valeurs de $\log K_{oil}$ plus élevés pour des hydrocarbures vieillis. Dans l'ensemble, bien que beaucoup moins prononcés, les effets du vieillissement sur la sorption des PCB aux FH sédimentaires sembleraient être à peu près analogues à la situation observée pour les HAP, soit une augmentation nette de sorption pour les congénères moins hydrophobes et faible pour les congénères les plus hydrophobes (Jonker et Barendregt, 2006). Pour les HAP, le vieillissement entraînerait une forte augmentation des valeurs K_{oil} , seulement pour les composés à faible poids moléculaire, provoquant une diminution considérable de la pente de la courbe $\log K_{oil}$ - $\log K_{ow}$ (Jonker *et al.*, 2003). Les HAP avec des faibles poids moléculaires (3 et 4 cycles aromatiques) ont de très grandes affinités avec les hydrocarbures vieillis tandis que les hauts poids moléculaires (5 à 6 cycles aromatiques) vont avoir des affinités similaires à celles montrées avec la MO ou l'octanol (Jonker *et al.*, 2003).

Ajout d'un autre domaine de sorption fonction de la concentration des hydrocarbures. A de faibles concentrations en hydrocarbures, la sorption des composés HAP et PCB est constante, mais au-dessus d'environ 1000 mg d'HCT.kg⁻¹ de sédiments, la pente de la relation $\log K_d = f(\log C_{oil})$ augmente

(Jonker *et al.*, 2003 ; Jonker et Barendregt, 2006). Selon ces auteurs, au-dessus de ce seuil, les hydrocarbures commencent à former des phases séparées (gouttelettes, films). Ainsi au-dessus de cette concentration que l'on appelle CSPC « Critic Separate Phase Concentration », les hydrocarbures vont se comporter comme un sorbant additionnel qui joue un rôle important dans la sorption des composés hydrophobes. En dessous de cette concentration (CSPC), la FH s'adsorbe sur la matière organo-minérale du sédiment. Ainsi, les hydrocarbures présents dans la matrice entrent en compétition avec les sites de sorption des HAP et des PCB, ce qui pourrait expliquer des valeurs de K_d plus faibles pour les PCB lorsqu'on observe des concentrations en hydrocarbures de l'ordre de 300 mg.kg^{-1} (Jonker et Barendregt, 2006). Sun et Bloyd (1991) ont déduit une CSPC de $1000 \text{ mg d'hydrocarbures.kg}^{-1}$ de sol tandis que De Jonge *et al.* (1997) atteints la CSPC pour $4000 \text{ mg d'hydrocarbures.kg}^{-1}$ de sol. La valeur de la CSPC dépendrait de la teneur en matière organique, mais également de la nature de la matière organique (Sun et Bloyd, 1991). La phase additionnelle se forme lorsque tous les sites de la MO sont saturés par les hydrocarbures. Jonker *et al.* (2003) proposent de fait de normaliser la CSPC en fonction de la teneur en carbone organique et de définir la CSPC de 10 à 30%. Ainsi, en dessous de la CSPC, la FH peut se sorber sur le matériel (sol, sédiment). En revanche, pour un taux d'hydrocarbures totaux supérieur à la CSPC, les hydrocarbures agiraient comme une nouvelle phase de sorption (Jonker *et al.*, 2003). Cette valeur de CSPC a été déterminée à partir d'un faible nombre de données issues de trois publications et principalement acquises pour des sédiments dopés avec de faibles teneurs en MO (<1 %). De plus, la présence d'une phase de sorption additionnelle liée aux hydrocarbures serait fonction de la concentration des FH, mais également de la qualité et de la quantité de la MO (Sun et Bloyd, 1991). Les valeurs de CSPC pourraient ainsi varier d'un sédiment à l'autre.

Pour une même valeur de K_{ow} , les PCB montrent une plus grande affinité pour la FH que les HAP. De plus, les PCB auraient une affinité plus grande pour la phase d'hydrocarbures que pour les différents types de matière carbonée condensée (charbon, suie, goudron de houille), mais inférieure à celle du charbon de bois (Jonker et Barendregt, 2006), qualifiant ainsi la FH comme supersorbant (Schaefer, 2001 ; Cornelissen *et al.*, 2005b). McNamara *et al.* (2005) ont étudié quatre sédiments historiquement contaminés et ils supposent que la quantité de PCB associée aux hydrocarbures résiduels est 10 fois plus importante que la quantité de PCB liée à la matière organique condensée. Ce constat est également valable pour les HAP de nature non pyrogène (c'est-à-dire pétrogénique). Les K_{oil} correspondants sont supérieurs aux valeurs des K_{BC} obtenues sur des phases pures. En revanche, les HAP pyrogènes seront probablement plus fortement liés aux produits de combustion (phase porteuse) de type suie et charbon de bois, en liaison avec leur processus de formation.

2.1.3. Spéciation granulométrique des COH

La séparation granulométrique est une analyse couramment utilisée dans la caractérisation des sols et des sédiments. Pour les ETM et autres oligo-éléments, il est bien connu que les fractions les plus fines présentent les plus hauts taux de contaminants métalliques et contaminants organiques polaires (<63 μm et <20 μm), principalement en raison des surfaces spécifiques et des capacités d'échanges cationiques élevées des argiles (Kersten et Smedes, 2002 ; Förstner *et al.*, 2004 ; Opel *et al.*, 2011). Contrairement aux oligo-éléments, les composés non polaires HAP, PCB et autres composés organiques halogénés s'accumulent dans les phases organiques et sont adsorbés sur les différents constituants en raison de leur forte hydrophobicité et de leur masse moléculaire (Mackay, 1991). Ainsi, les distributions granulométriques des contaminants organiques dans les sédiments devraient différer de la distribution des ETM.

De nombreux travaux portent sur l'étude de la répartition des COH, principalement des PCB et HAP, dans les sédiments et dans les sols en fonction de la taille des particules (>50 ; 50-75 ; 75-125 ; 125-250 ; 250-500 ; 500-2000 μm) (Wang *et al.*, 2001 ; Rockne *et al.*, 2002 ; Ahrens et Depree, 2004 ; Oen *et al.*, 2006a ; Ni *et al.*, 2008 ; Li *et al.*, 2010 ; Huang *et al.*, 2011). En résultat de ces études, la distribution des HAP serait caractérisée de bimodale, avec des maximums compris entre 125-500 μm (Wang *et al.*, 2001 ; Rockne *et al.*, 2002 ; Ahrens et Depree, 2004 ; Oen *et al.*, 2006a ; Li *et al.*, 2010). La distribution des HAP en fonction de la granulométrie a été corrélée avec la présence de COT et principalement de BC dans les fractions comprises entre 125-500 μm (Gustafsson *et al.*, 1997 ; Oen *et al.*, 2006a). De même, une étude menée sur 118 congénères a montré que les PCB étaient majoritairement répartis dans les fractions 63-125 et 125-250 μm , présentant des teneurs en COT élevées (Huang *et al.*, 2011).

2.1.4. Paramètres influençant la sorption

2.1.4.1. La température

La température des eaux naturelles peut varier entre 0 et 35°C. La solubilité des HAP est fortement dépendante de la température. Les travaux de Schwarzenbach *et al.* (1993) ont montré que pour une variation de température de 4°C à 30°C, la solubilité du phénanthrène et de l'anthracène était multipliée, respectivement, par 3,4 et 4,6. Reza *et al.* (2002) ont étudié la solubilité des HAP en fonction de la température à l'aide d'un dispositif d'extraction en phase solide dans une colonne,

couplé à une analyse en ligne par chromatographie liquide. La solubilité de l'anthracène a été multipliée par 13,5 lors du passage de la température de 9°C à 50 °C. La température est un paramètre important dans les processus de sorption. Elle agit sur les propriétés intrinsèques du soluté en augmentant par exemple la solubilité et agit également sur tous les processus en augmentant les vitesses de réaction.

En supposant l'enthalpie de dissolution (H_s) d'un composé organique quelconque constante sur l'échelle de température considérée, la solubilité des COH dans l'eau peut être décrite par l'équation de Van't Hoff :

$$\ln \chi = \Delta H_s / RT + C \quad \text{Equation 1-7}$$

Avec χ la solubilité exprimée en fraction molaire, R la constante des gaz parfaits et T la température en Kelvin, C est une constante. La température a donc un effet sur les cinétiques de sorption/désorption, mais elle modifie également les équilibres (Ten Hulscher et Cornelissen 1996). Pour la plupart des COH, tels que les HAP et PCB, il existe une relation inverse entre la température et les coefficients de partage (Schwarzenbach *et al.*, 1993 ; Jia *et al.*, 2010). Par exemple, He *et al.* (1995) ont étudié l'adsorption du fluoranthène dans les sols et montrent que le K_d diminue d'un facteur de 1,6 lorsque la température passe de 5 à 25°C. Egalement Piatt *et al.* (1996) ont montré que le coefficient de partage de quelques HAP, augmentait de 1 à 1,6 fois avec une diminution de la température de 26 à 4°C. De même, Wang *et al.* (2011) ont mis en évidence une plus grande sorption pour 5 HAP (facteur 2 à 5) pour des températures variant de 35 à 5°C. Concernant les PCB, Booij *et al.* (2003) ont observé l'augmentation du K_d , 1,5 fois plus important à 2°C qu'à 30°C.

Les écarts observés sont principalement attribuables à la diminution de la solubilité des COH, qui est basée sur les coefficients d'activités en phase aqueuse.

Par ailleurs, il semblerait que la température ait des effets encore plus conséquents lorsqu'il s'agit de matériaux naturellement contaminés (Madlener *et al.*, 2003), bien que peu de données soient disponibles.

2.1.4.2. La salinité et la composition de la solution

Définie en fonction de la concentration molaire C et la charge Z de l'ensemble des ions i composant la solution, la force ionique est estimée grâce à l'expression suivante :

$$I = \frac{1}{2} \sum_i C_i Z_i^2 \quad \text{Equation 1-8}$$

La force ionique I des solutions dans un sédiment est un paramètre intervenant à différents niveaux dans les mécanismes de transfert/transport solide/liquide et dans la formation des colloïdes. La force ionique affecte les activités des espèces en solution, son augmentation se traduisant par une diminution des activités des espèces en solution et également par un abaissement des interactions électrostatiques par un effet d'écran de l'électrolyte (Lopez-Ramon *et al.*, 2003). En outre, la force ionique agit sur l'épaisseur de l'interface entre l'eau et le sédiment (« Water boundary layer »). Ainsi une augmentation de la force ionique induit une diminution de l'épaisseur de l'interface, se traduisant ainsi par l'abaissement des réactions de complexation de surface entre la surface du solide et les ions en solution (Puls *et al.*, 1991).

La force ionique des eaux marines est d'environ 0,5 M, celle des eaux de surface étant d'environ 0,01 M (Schwarzenbach *et al.*, 2003). En règle générale, la solubilité aqueuse des COH diminue avec l'augmentation de la teneur en sel dissous.

2.1.4.3. Le pH

L'adsorption des composés organiques ou inorganiques ionisables est très largement influencée par le pH. L'influence du pH est particulièrement bien illustrée par l'adsorption des cations métalliques et des anions sur les faces hydroxylées (Calvet, 2003a). Ceci n'est pas forcément valable pour les contaminants organiques hydrophobes (Calvet, 2003a).

Selon Schlautman et Morgan (1993), le pH peut jouer un rôle indirect sur la sorption. Le pH peut induire un contrôle de la structure de la matière organique expansée, les composés humiques passant d'une conformation d'agrégat dense à une conformation plus relâchée en fonction du pH. Ainsi la complexation des acides humiques pourrait entraîner un relargage des COH initialement sorbés sur ce type de matériel (Schlautman et Morgan, 1993).

2.1.4.4. La porosité

La nanoporosité (pores de diamètre inférieur à 20 Å) est fréquemment supposée être responsable de la sorption lente du fait de l'encombrement stérique (Luthy *et al.*, 1997 ; Werth et Reinhard, 1997 ; Nam et Alexander, 1998 ; Farrell *et al.*, 1999 ; Jonker et Koelmans, 2002a ; Van Noort *et al.*, 2003 ; Vessigaud, 2007). De manière analogue, au sein de la matière organique expansée, si le réseau de diffusion est de faible diamètre apparent, la grande taille de certains HAP, peut limiter leurs diffusions dans les matériaux (Scow et Hutson, 1992 ; Chung *et al.*, 1993 ; Karapanagioti *et al.*, 2001b).

2.1.4.5. La nature des sorbants

La nature des phases solides présentes va inévitablement jouer un grand rôle dans les phénomènes de sorption comme il a été détaillé plus haut.

2.1.4.6. L'âge des sédiments

Les contaminants hydrophobes sorbés dans les sédiments peuvent voir leurs interactions de sorption évoluer avec le temps. Certaines études ont montré que le prolongement du temps de contact entre le polluant et le sédiment entraînait une plus forte adsorption et ainsi une plus grande résistance à la désorption et à la minéralisation (Cornelissen *et al.*, 1997a ; Alexander, 2000 ; Dictor *et al.*, 2003). Ce phénomène est appelé « Ageing » ou vieillissement, car il dépend du temps de contact nécessaire à la séquestration des molécules. Le terme de vieillissement est souvent désigné pour parler d'une diminution de l'extractabilité des COH.

La séquestration ou le piégeage des COH se réfère à un nombre limité de contaminants dans les sols et les sédiments et serait le résultat de plusieurs mécanismes physiques et chimiques comme l'adsorption, l'absorption et la diffusion retardée. Les différences dans la structure et les caractéristiques chimiques de constituants des sédiments ainsi que la disposition spatiale de ces constituants sont responsables des différences de sorption observées pour les COH. Les interactions entre les contaminants et la matière organique du sédiment (flexible et condensée), les résidus de combustion (BC) et les micropores dans les phases inorganiques sont potentiellement responsables d'une libération retardée de polluants.

Différentes hypothèses ont été énoncées pour expliquer ce piégeage qui tend à rendre la molécule inaccessible (Lu *et al.*, 2004) :

- Adsorption sur les surfaces minérales ;
- Adsorption sur la matière organique vitreuse (formation de nouvelles cavités) ;
- Adsorption sur la matière organique altérée thermiquement ;
- Formation de liaisons fortes vers une sorption irréversible ;
- Diffusion lente des molécules à travers les nanopores de la MO ;
- Encapsulation.

Une matière organique amorphe est plus réactive qu'une matière organique condensée qui a subi une diagenèse précoce. Par dégradation des polymères, il y a production de matière résiduelle condensée

comme le kérogène et le charbon, pour des conditions métamorphiques. Au cours du temps, les contaminants organiques se retrouveraient associés à une MO condensée et moins disponibles. En effet, les molécules diffuseraient progressivement à l'intérieur de la matrice organique et seraient retenues plus fortement (Luthy *et al.*, 1997 ; Alexander, 2000). Cependant, il est très difficile de mesurer l'importance de ce paramètre sur des courtes échelles de temps. Généralement, les travaux consistent à étudier des carottes sédimentaires sur plusieurs niveaux ou bien par une baisse des concentrations facilement désorbables sur des sédiments dopés (Pan *et al.*, 2006).

Cependant, d'autres études tendent à remettre en question cette approche basée sur un ajout artificiel de contaminants. En effet les disponibilités d'un contaminant ajouté et d'un contaminant natif sont différentes. De telles études ne peuvent prétendre rendre compte du comportement d'une contamination sur des sédiments en place (Ten Hulscher *et al.*, 1999).

La séquestration des COH par le phénomène du vieillissement (baisse d'extractabilité) est de fait corrélée avec la diminution de leur (bio)disponibilité. Dans le cadre d'une gestion des risques liés au terme source et au transfert des polluants vers les nappes phréatiques ou aux écosystèmes aux alentours, ce phénomène est à considérer sérieusement, en particulier pour des stratégies de gestion de type « atténuation naturelle contrôlée » et dans l'évaluation de la dangerosité (H15).

2.1.4.7. Les effets de la structure moléculaire : planaire ou non-planaire

Carrol *et al* (1994) ont observé la présence de la plupart des PCB non-planaires ortho-substitués dans la fraction labile (rapidement désorbée) en comparaison avec les PCB planaires non-ortho-substitués. Ainsi, il est possible d'en déduire que les composés les plus sorbés sont les molécules non planaires. Une étude réalisée par Van Noort *et al.* (2003) souligne également l'influence de la planéité dans les phénomènes de désorption. L'étude a été réalisée sur mélange de 23 composés planaires et non-planaires. Les PCB planaires ont des cinétiques de désorption légèrement plus faibles que les PCB non-planaires, respectivement 2.10^{-4} et 7.10^{-4} h^{-1} . Jonker et Koelmans (2002b) ont observé une sorption plus importante pour des HAP que pour les PCB, sauf pour les PCB planaires. En effet dans le cas des PCB, la configuration des molécules influence fortement la sorption. Les PCB non ortho substitués (planaires) sont plus fortement sorbés par le carbone suie que les PCB ortho substitués présentant le même K_{ow} (Bucheli et Gustafsson, 2003).

2.1.4.8. L'alternance des régimes hydriques (séchage/humectation)

Dans des conditions de séchage, la déshydratation peut altérer la structure tridimensionnelle (3D) des sols et des sédiments. Ainsi les sols ou les sédiments séchés peuvent se comporter différemment des sols et des sédiments initiaux. Par exemple, des sols sont devenus imperméables (ou hydrophobes) à la suite d'un séchage, et en particulier à la suite d'un incendie (Doerr *et al.*, 2000). Les effets de la teneur en eau sur la sorption des composés hydrophobes sur des sols ont été largement étudiés (Yaron et Saltzman, 1972 ; Chiou et Kile, 1994 ; Borisover et Graber, 2002). La sorption des COH sur des minéraux est fortement diminuée par la présence de l'eau, par le fait que les molécules d'eau se fixent (hydratation) sur les surfaces des minéraux chargés, diminuant d'autant les sites de sorption pour les COH. En revanche, l'effet de la suppression de l'eau sur la sorption des COH est beaucoup plus faible lorsque les sols sont caractérisés par une forte teneur en matière organique (cf. § 2.1.2.1) (Rutherford et Chiou, 1992; Chiou et Kile, 1994).

Liu *et al.* (2006) ont comparé la sorption de la lysine et de quelques composés hydrophobes : l'aniline, le naphthalène, et la tyrosine, entre des sédiments humides et secs. Les différences de sorption de ces composés entre des sédiments humides et secs indiquent clairement que les sédiments sont devenus plus hydrophobes après séchage. Plusieurs auteurs ont montré que des cycles de séchage/humectage des sols diminuent l'extractibilité par des solvants doux et la disponibilité pour les microorganismes pour quelques HAP (White *et al.*, 1997 ; White *et al.*, 1998 ; Kottler *et al.*, 2001). Lennartz *et al.* (2007) ont montré que chaque nouveau cycle de séchage/humectage diminuait la quantité désorbée de pesticides. Ces auteurs supposent que les cycles de séchages et d'humectages tendent à réduire les pores internes et à encapsuler les contaminants initialement sorbés. Kottler *et al.* (2001) ont émis l'hypothèse que la contraction et l'expansion de la matière organique induites par le séchage et l'humectation peuvent faciliter la mobilité des HAP dans des zones « retranchées », initialement inaccessibles, ce qui tendrait au final, à augmenter la séquestration de ces composés.

La sorption des composés hydrophobes implique généralement des forces non spécifiques de type van Der Waals et les effets hydrophobes, tandis que la sorption des composés hydrophiles est principalement régie par des interactions électrostatiques et des liaisons de type hydrogène. Les composés hydrophobes s'adsorbent principalement sur la matière organique plutôt que sur des surfaces minérales (Chiou, 2002). Liu *et al.* (2006) ont émis l'hypothèse que si le séchage réduisait les sites de sorption, la différence de sorption après séchage devrait être identique, quelle que soit la polarité des composés. Leurs résultats indiquent de fait qu'il y a une baisse des sites de sorption, mais également que la polarité des sédiments tend à diminuer. En effet ces mêmes auteurs ont montré une

diminution de la capacité d'échange cationique de 50 % lorsque les sédiments ont été séchés puis réhumidifiés. De plus, la mesure du temps de pénétration d'une goutte d'eau dans le sédiment a mis en évidence que des sédiments séchés sont plus hydrofuges que des sédiments brûlés, indiquant que le séchage de la matière organique augmente le caractère hydrophobe des sédiments. D'un point de vue microscopique, les sédiments humides ont une apparence gélatineuse, tandis que les particules de sédiments secs et réhumidifiés apparaissent cristallines et angulaires. En outre, le volume de sédiments humides peut être environ deux fois celui de sédiments secs réhumidifiés (à poids sec équivalent) (Liu *et al.*, 2006). Ceci suggère que les sédiments frais perdent la moitié de leur capacité de rétention d'eau quand ils sont séchés et que ce phénomène est irréversible.

Lorsque la matière organique est séchée, la perte d'eau oblige les parties polaires des molécules organiques à interagir par le biais de forces telles que les liaisons hydrogènes, et à se plier ou se tordre de telle manière que les groupements non polaires soient exposés vers l'extérieur (Mashum et Farmer, 1985; Doerr *et al.*, 2000). Ainsi, le processus de séchage non seulement rétrécit ou réduit les réseaux organiques tridimensionnels, mais peut également augmenter le caractère hydrophobe de la matière organique, ce qui modifie les propriétés de sorption du sédiment. La réhumidification des sédiments secs pourrait dégager des composés organiques nouvellement solubilisés, par exemple, à partir de la biomasse, ce qui peut interagir avec le sorbant ou affecter la polarité des sédiments. Par ailleurs, la matière organique d'un sol séché est plus facilement dégradée que dans les sols non déshydratés (Marumoto *et al.*, 1977). Ainsi il a été observé une augmentation de l'émission du carbone organique dissout (COD) après séchage du matériel sédimentaire (Schaumann *et al.*, 2000 ; Lors *et al.*, 2004 ; Achard, 2013). Ces auteurs relient cette augmentation avec la décomposition d'organismes morts et l'oxydation de la matière organique.

La déshydratation des sédiments peut conduire à l'oxydation de certains minéraux. En effet, la diffusion de l'oxygène est favorisée par une faible teneur en eau du sol et des sédiments. Les premiers oxyhydroxydes formés dans les sédiments déposés à terre sont amorphes tels que la ferrihydrite, qui peuvent évoluer en goethite, en lepidocrocite ou hématite, ceci étant favorisé par des périodes de temps plus longues (Schwertmann *et al.*, 1985). Bien que, la sorption des COH dans les sols et les sédiments soit dominée par la matière organique (avec carbone organique > 0,1%) (Luthy *et al.*, 1997 ; Northcott et Jones, 2001 ; Scharwenbach *et al.*, 2003 ; Tunega *et al.*, 2009) au cours de la maturation, une oxydation du sédiment pourrait encapsuler et créer de nouveaux sites de sorption pour les COH, en particulier pour les molécules planaires (Tunega *et al.*, 2009). Les HAP peuvent être absorbées à la surface de la goethite. La plus forte affinité pour la surface de la goethite a été observée pour l'anthracène en comparaison avec le naphthalène, le phénanthrène et le pyrène (Tunega *et al.*, 2009). La différence a été expliquée par la configuration spécifique des groupes hydroxyles de surface de la

goethite et par la taille et la forme (linéaire ou non linéaire) des composés étudiés. Plusieurs modèles sont proposés pour décrire les forces motrices de sorption des COH par des surfaces minérales (Drost-Hansen, 1969 ; Schlautman et Morgan, 1994 ; Schwarzenbach *et al.*, 2003). L'importance relative des différents mécanismes dépend des propriétés physiques et chimiques du système sorbat-sorbant, et en particulier de la nature des cations échangeables (Zhu *et al.*, 2004).

A titre de conclusion partielle, toutes les études montrent une diminution de la disponibilité des COH après des cycles de séchage/humectage dans les sols et dans les sédiments. Ainsi on peut raisonnablement s'attendre à une baisse de l'émission des COH lorsque les sédiments dragués sont déposés au sol, aérés et soumis aux cycles naturels saisonniers de séchage et d'humectage.

2.2. Processus de dégradation des composés étudiés

2.2.1. Généralités

La dégradation des composés xénobiotiques organiques est principalement liée à l'activité des microorganismes. Par microorganismes, on entend bactéries, protistes et champignons. Ils sont présents de façon ubiquiste dans l'environnement, et également présents dans des conditions extrêmes (température, pression, pH, salinité, anoxie, faible teneur en eau).

Cependant, bien qu'ils soient très présents, une fraction seulement des microorganismes sont métaboliquement actifs pour des environnements spécifiques, en fonction des conditions du milieu. Les processus de biodégradation dépendent de nombreux facteurs : le pH, la température, la concentration en nitrates et phosphates (nutriments), la présence d'oxygène dissous, la présence d'autres composés organiques (Bertrand *et al.*, 2012). La quantité d'O₂, de nutriments et de composés toxiques (traces de métaux par exemple tels que As, Cd, Hg, Pb...) affecte directement la présence de certaines espèces et leurs activités. Parmi les facteurs environnementaux, la présence ou l'absence d'oxygène a des conséquences sur la capacité de dégradation des microorganismes. Par exemple, le naphthalène est très rapidement dégradé en présence d'O₂ et devient un composé très persistant en son absence (Schwarzenbach *et al.*, 2003). Par opposition, le tétrachlorure de carbone est dégradé principalement en milieu réducteur (déhalogénéation réductive en absence d'O₂) et devient persistant en milieu oxydant (Fogel *et al.*, 1986). Un aspect également important lorsque l'on parle de

transformation biochimique est de considérer les différentes associations possibles entre les microorganismes. L'association des microorganismes appelée « *consortium* », permet par une succession de transformations effectuées par différentes souches de dégrader des molécules considérées comme très récalcitrantes. Par exemple, le 3-chlorobenzoate est dégradé par un consortium de bactéries (Dolfing et Tiedje, 1986). Chaque espèce bactérienne va jouer un rôle dans la dégradation selon un ordre bien défini. Le 3-chlorobenzoate est tout d'abord dégradé en benzoate, puis par l'action d'une autre espèce bactérienne, le benzoate est dégradé en acétate puis en méthane par une troisième espèce. Chaque espèce bactérienne va exhiber ses capacités enzymatiques, la dégradation du composé n'étant pas possible par l'action d'une seule bactérie.

Les microorganismes peuvent également interagir *via* un échange de matériel génétique entre espèces et ainsi obtenir les capacités enzymatiques plus performantes (Schwarzenbach *et al.*, 2003). Cependant, les produits ou métabolites issus de l'action des espèces bactériennes peuvent être toxiques pour d'autres espèces et ainsi réduire ou inhiber l'activité microbienne du milieu (Guha *et al.*, 1999).

L'équilibre entre les contaminants organiques sorbés et l'eau est principalement atteint dans les micropores ($>1\ \mu\text{m}$) des agrégats des sols et des particules de sédiments. Il est admis qu'une molécule doit être solubilisée pour être métabolisée (Bosma *et al.*, 1997). Cependant, les contaminants organiques sorbés peuvent également être dégradés par des microorganismes directement sur le substrat (Tang et Alexander, 1999). Pour de nombreux auteurs, les microorganismes ne dégradent pas les composés sorbés sur le substrat, mais jouent plutôt un rôle dans leur désorption pour leur métabolisation. Les microorganismes facilitent la désorption des composés organiques en utilisant des biosurfactants ou par altération des conditions redox de subsurface (Luthy *et al.*, 2003). Si les microorganismes dégradent seulement les solutés dans des phases aqueuses dites « mobiles », le taux de biodégradation des contaminants pourrait être réduit par la présence de géosorbant. Des essais en laboratoire mettent en évidence l'importance des coefficients de partage (K_d), de la porosité et la présence de matière organique dans la diffusion et la dégradation des composés organiques (Bosma *et al.*, 1997).

2.2.2. Biodégradation et solution mixte de contaminants

Généralement, la présence d'un grand nombre de substrats comme dans un sédiment contaminé réduit le taux de biodégradation de chaque composé. La baisse du taux de dégradation est le résultat d'une compétition entre les composés pour les sites enzymatiques disponibles. Pour des substrats homogènes (composés avec une voie de dégradation catalytique similaire) la compétition est d'autant plus forte.

Une molécule se lie au site enzymatique, formant un complexe substrat-enzyme, et bloque ainsi l'accès à une autre molécule.

Guha *et al.* (1999) observent pour un système comprenant du naphthalène, du phénanthrène et du pyrène, une baisse de la minéralisation du naphthalène (composé considéré dans le système comme le plus dégradable), alors que la dégradation augmente pour le phénanthrène et le pyrène. La baisse de biotransformation du naphthalène est le résultat d'une inhibition compétitive alors que le taux de dégradation augmente pour les autres composés de la famille des HAP du fait de l'augmentation de la biomasse.

L'accroissement de la biodégradation de co-solutés peut aussi se produire quand le soluté d'intérêt n'est pas un substrat de croissance. Le cométabolisme est un processus au cours duquel quelques microorganismes assurent leur multiplication aux dépens d'un substrat organique tout en dégradant des composés sans que ceux-ci soient pour eux une source d'énergie et d'éléments nutritifs. On parle ainsi d'un « métabolisme fortuit » dont les réactions initiales sont catalysées par des enzymes peu spécifiques (Calvet, 2003b). Le cométabolisme a un rôle très important dans l'environnement, au niveau de la biodégradation de molécules récalcitrantes. Bien que le phénomène de cométabolisation augmente la biotransformation de quelques composés, le cométabolisme est généralement considéré comme un processus lent. Enfin, la biodégradation par cométabolisme peut inhiber certaines biotransformations par la production de métabolites toxiques (Semprini, 1997).

La modélisation de la dégradation de composés individuels à partir d'une source comprenant une pollution mixte ne peut pas être réalisée par superposition des différents processus initialement isolés. Les interactions entre le milieu, les micro-organismes et la variabilité des contaminants doivent être prises en compte dans leur globalité. Les modèles de biodégradation sont généralement basés sur des cinétiques de saturation (Monod, 1949 ; Copeland, 1996 ; Kovàrovà-Kovar et Egli, 1998). Une excellente revue décrit l'ensemble des modèles utilisés pour la dégradation des contaminants (Haws *et al.*, 2006). De façon générale, l'équation de Monod est la plus utilisée. L'expression de Monod modélise l'interdépendance de la dégradation par une quantité limitée de substrat et d'une biomasse croissante, faisant intervenir principalement deux paramètres de cinétique k_s (constante de demi-vie) et μ_{mg} (un taux de croissance microbiologique spécifique maximum). Dans la modélisation de l'évolution de l'atténuation, dans des essais expérimentaux ou sur des sites contaminés, l'équation de biodégradation est généralement présentée par l'équation de premier ordre (simplification de l'équation de Monod en considérant la biomasse initiale est égale à 0), ce qui se justifie par le fait que généralement la concentration en phase aqueuse (C) est relativement plus faible que le coefficient de demi-vie (k_s) (Equations 9 et 10) (Bjerk *et al.*, 1996).

$$C(t) = C_0 \cdot e^{-k_s t} \quad \text{Equation 1-9}$$

avec $C(t)$, la concentration du contaminant à l'instant t , C_0 la concentration initiale du contaminant et k_s la constante de dégradation du contaminant. Ainsi le temps de demi-vie $t_{1/2}$ de la substance est alors donné par la relation :

$$t_{1/2} = 0,693/k_s \quad \text{Equation 1-10}$$

L'utilisation d'une équation de biodégradation de premier ordre est nécessaire parce qu'il est très difficile de séparer tous les processus biologiques affectant la biodégradation (Haws *et al.*, 2006).

2.2.3. Cas des HAP

En contexte naturel, la biodégradation est souvent considérée comme le mécanisme principal de dégradation des HAP dans les sols et dans les sédiments (Cerniglia, 1992 ; Pathak *et al.*, 2009). La biodégradation primaire (ou biotransformation) des contaminants organiques par les microorganismes implique une incorporation intégrale ou partielle des composés dans le matériel cellulaire des organismes ou encore l'utilisation de ces composés en tant que source d'énergie (Simj *et al.*, 2007). Lorsque les HAP sont utilisés comme seule source de carbone et d'énergie, la biodégradation bactérienne aérobie des HAP commence généralement par l'action d'une enzyme dioxégénase (addition de deux atomes d'oxygène) qui attaque un des noyaux aromatiques pour former un cis-dihydrodiol (cf. Figure 1-7). Celui-ci est ensuite déshydraté en catéchol. Le catéchol est un métabolite intermédiaire décisif à partir duquel peut avoir lieu l'ouverture du noyau aromatique. Cette ouverture se localise entre les deux groupements hydroxyles (ortho-fission) ou de manière adjacente (méta-fission) et va conduire à la formation de composés simples (pyruvates, succinates) pouvant entrer dans la voie métabolique centrale des bactéries (cycle de Krebs).

Cette biodégradation directe aura lieu pour les HAP de faible poids moléculaire (jusqu'à 4 cycles). En revanche peu de bactéries sont capables d'utiliser les HAP de haut poids moléculaire comme unique source de carbone et d'énergie. Ainsi, la biodégradation des HAP de haut poids moléculaire se fait généralement par co-métabolisme. Dans ce cas, la biodégradation s'effectue avec un substrat de croissance structurellement proche ; qui peut être, par exemple, un HAP faiblement condensé. La dégradation des HAP se fait via des réactions enzymatiques non spécifiques, sans apport de carbone ou d'énergie pour la cellule bactérienne (Johansen *et al.*, 2005). Les métabolites ainsi formés peuvent être les produits finaux de dégradation, en particulier dans le cas de cultures pures, mais dans le cas de

culture mixte ou dans l'environnement, ces produits peuvent être dégradés par d'autres souches présentes (dégradation en chaîne). La dégradation des HAP se fait majoritairement en conditions oxydantes, mais peut également s'opérer en anaérobiose. En l'absence d'oxygène moléculaire, d'autres accepteurs d'électrons tels que les nitrates, le fer ferreux et les sulfates, sont nécessaires pour oxyder les HAP. Des études relativement récentes ont montré que la dégradation des HAP pouvait avoir lieu sous des conditions anaérobies dénitrifiantes et sulfatoréductrices. L'oxydation de différents HAP dans les sédiments en conditions anaérobioses sulfato-réductrices (Coates *et al.*, 1996 ; Meckenstock *et al.*, 2000 ; Zhang *et al.*, 2000) et nitratoréductrices (Rockne et Strand, 1998 ; Rockne *et al.*, 2000), a ainsi été mise en évidence. Toutes ces études en milieu anaérobie suggèrent que le potentiel de dégradation anaérobie des HAP par les microorganismes pourrait être plus important que reconnu jusqu'à présent et suggèrent une alternative intéressante aux traitements actuels de bioremediation aérobie.

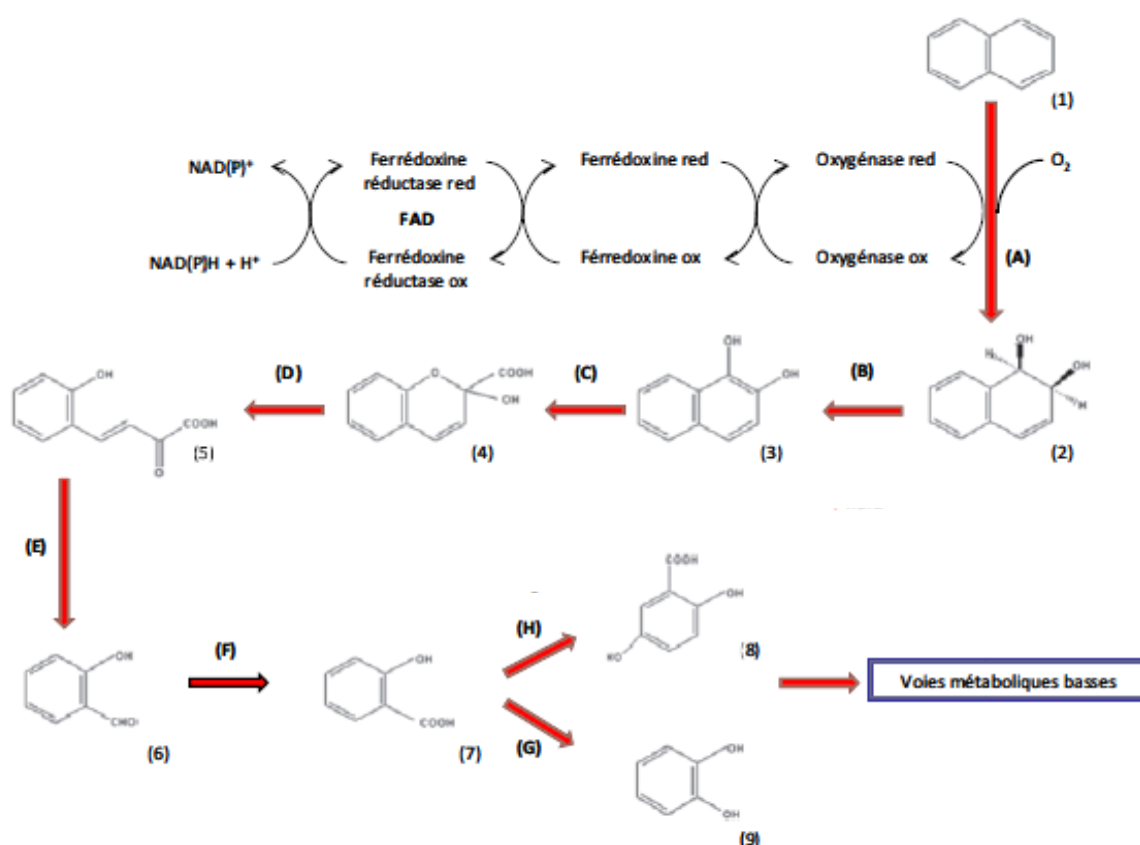


Figure 1-7 : Voie métabolique haute dans la dégradation aérobie du naphthalène d'après Bertrand *et al.* (2012).

Un certain nombre de constats généraux peuvent être dressés (Cerniglia, 1992 ; Johnsen *et al.*, 2005 ; Vermeulen *et al.*, 2007) :

- Une grande variété de bactéries et champignons sont capables de métaboliser les HAP ainsi que certaines algues ;
- L'organisme dégradant peut obtenir du catabolisme des HAP deux types de gains : des nutriments carbonés ou de l'énergie ;
- La vitesse de dégradation des HAP dans un milieu est inversement proportionnelle au nombre de cycle du HAP. Les HAP lourds sont donc plus persistants dans l'environnement (plus fortement sorbés et moins (bio)disponibles) ;
- Pour les HAP les plus légers (naphtalène, phénanthrène, anthracène, acénaphène), les mécanismes biochimiques de dégradation sont documentés et en partie élucidés. Les processus permettant d'utiliser les HAP les plus lourds comme source de carbone sont par contre moins bien connus ;
- Les champignons filamenteux hydroxydent les HAP comme un prélude à la détoxification, alors que la majorité des bactéries oxydent les HAP comme prélude à la fission des cycles aromatiques pour l'assimilation de carbone ;
- La capacité de biodégradation d'un site déjà contaminé est plus forte que celle d'un site non ou faiblement contaminé ;
- L'étape ultime de la biodégradation est la minéralisation des HAP, c'est-à-dire leur transformation en CO_2 et H_2O . Ceci n'est pas le fait d'un seul organisme, mais d'une succession de réactions enzymatiques réparties entre différents groupes d'organismes. Cette biodégradation procédant par oxydations successives et ouverture de cycles aromatiques, jusqu'à la minéralisation complète de la molécule ;
- Une autre voie de biodégradation des HAP est la co-oxydation (ou cométabolisation). Cette dégradation partielle par un (ou des) microorganisme(s) utilise un (ou des) substrat(s) pour sa croissance sans que cette dégradation n'apporte à l'organisme directement ni nutriments ni énergie. Ce type de dégradation est le mécanisme proposé pour la dégradation des HAP les plus lourds (cinq cycles et plus). Cette voie métabolique peut conduire à une accumulation de métabolites toxiques dans le milieu ;
- Champignon et bactéries peuvent se développer en consortia dont la synergie augmente la biodégradation des HAP. En effet les champignons, en se développant au sein du sédiment, peuvent permettre aux bactéries de mieux accéder au HAP et/ou d'augmenter l'oxygénation au sein des agrégats (Nocentini et Pinelli, 2001 ; Li *et al.*, 2008). De plus, une symbiose sur la chaîne de dégradation peut apparaître (capture du HAP par le champignon, dégradation

partielle, rejet du métabolite toxique, dégradation de ce dernier par les bactéries environnantes) (Karapanagioti *et al.*, 2001a) ;

- En deçà d'une concentration seuil de HAP (bio)disponible, la biodégradation pourra être inexistante du fait de l'absence d'activation des chaînes enzymatiques (Ahn *et al.*, 2008).

2.2.4. Cas des PCB

Bedard (2003) ont constaté une atténuation naturelle anaérobie de PCB sur 16 sites localisés au Canada, au Japon, aux États-Unis et aux Pays-Bas. Beurskens *et al.* (1993) ont observé une baisse significative de la concentration en PCB sur des carottes sédimentaires. Les échantillons de sédiments historiquement contaminés affichent des profils de congénères avec une plus faible substitution en chlore que les composés initiaux, correspondant à une déchloration générale (Bedard et May, 1996 ; Vanier *et al.*, 1996 ; Li *et al.*, 2005 ; Magar *et al.*, 2005 ; Pakdeesusuk *et al.*, 2005 ; Bzdusek *et al.*, 2006).

Les PCB possédant des chlores en position *para* et *meta* semble être plus particulièrement affectés en montrant une nette décroissance dans les horizons en profondeur. Au contraire, les PCB substitués en *ortho* montrent une grande résistance conduisant à une plus grande rémanence (Magar *et al.*, 2005).

La déchloration réductive a initialement été observée par Brown *et al.* en 1987. Il apparaît clairement que les PCB hautement chlorés sont sujets à une déchloration réductive ce qui tend à augmenter la concentration en PCB plus faiblement chlorés. Quensen *et al.* (1988) confirme le rôle des microorganismes dans les transformations anaérobies. Après 16 semaines d'incubation *in vitro*, la proportion de mono et de dichlorobiphényles augmente de 9 % à 88 %. Le taux maximum de déchloration des PCB observé dans les sédiments est de 0,3 µg.kg⁻¹ de sédiment par semaine (Quensen *et al.*, 1990). Depuis ces travaux, de nombreuses autres études se sont intéressées à la déchloration des PCB en conditions anaérobies dans les sédiments de différente nature (Ofjord *et al.*, 1994 ; Williams, 1994 ; Pagano *et al.*, 1995 ; Berkaw *et al.*, 1996). Ye *et al* (1992) ont montré qu'il existe un grand nombre de bactéries capables de réaliser une déchloration réductive, la température semblant jouer un rôle prépondérant dans la dégradation des PCB.

Les PCB peuvent être dégradés par des microorganismes en conditions anaérobies comme aérobie. La dégradation en aérobie implique un clivage des cycles. Pour un clivage « *meta* », deux atomes d'oxygène sont insérés au carbone en position 2 et 3 pour l'un des deux cycles par l'action d'une dioxégénase biphényle, suivi par une déshydrogénation par une *dihydrodiol dehydrogenase* pour

former le 2,3 –dihydroxylbiphényle. Le clivage en position *meta* est réalisé par la 2,3 dihydroxylbiphenyl-1,2-dioxégénase (Asturias et Timmis, 1994) ;

Le métabolite de fin de dégradation pour tous les congénères est l'acide benzoïque (Sondossi *et al.*, 1992).

En résumé, l'efficacité de la dégradation bactérienne est fonction de la structure du substrat et des microorganismes. Plusieurs points clés ont pu être mis en évidence.

- Le taux de dégradation des PCB par les micro-organismes diminue lorsque le taux de chloration augmente ;
- Le cycle le plus dépourvu de substitution est préférentiellement attaqué ;
- Dans de nombreux cas, les PCB avec 2 ou 3 atomes de chlores et plus sont très difficilement dégradés.

Les PCB sont également dégradés par des souches de champignons de pourriture blanche. Que se soient les bactéries ou les champignons, la dégradation des PCB est inversement proportionnelle au nombre d'atomes de chlore de la molécule. Plus le composé est chloré, plus la biodégradation est faible (Yadav *et al.*, 1995). Les composés les moins chlorés sont dégradés plus facilement en comparaison aux composés hautement chlorés. Cependant, il est difficile de trouver des informations concernant les métabolites issus de la dégradation des PCB par des champignons.

Pour plus d'informations spécifiques sur les mécanismes et les souches microbiennes responsables de la dégradation des PCB, nous vous orientons vers la thèse de Sangeli (2010) « Dégradation biologique des polychlorobiphényles » et vers Bertrand *et al.* (2012).

2.2.5. Cas des HCT

La biodégradation est un processus essentiel dans l'élimination des hydrocarbures anthropiques ou biogènes. Les hydrocarbures anthropiques ou biogènes sont des produits naturels et il existe dans le milieu marin des microorganismes capables de les dégrader. Ces microorganismes dits « hydrocarbonoclastes » sont ubiquistes et très diversifiés. Ils sont beaucoup plus nombreux dans les zones polluées de façon chronique ou ayant subi un apport rapide et massif de pétrole que dans les zones non contaminées. Généralement les n-alcanes sont les plus rapidement biodégradés puis suivent les alcanes ramifiés. Par contre, les cyclanes et les aromatiques sont plus résistants aux attaques bactériennes. Plusieurs modes d'attaque des alcanes et des aromatiques ont été décrits (Rehm et Reiff,

1981) et font intervenir l'oxygène moléculaire (biodégradation aérobie). Dans le cas des n-alcanes, le mécanisme le plus fréquent correspond à une oxydation du groupement méthyle terminal conduisant à la formation d'un alcool primaire, d'un aldéhyde puis d'un acide carboxylique. Dans certains cas, l'oxydation peut-être di-terminale conduisant à un diacide carboxylique ou sub-terminale avec formation d'un alcool secondaire puis d'une cétone qui, par incorporation d'un atome d'oxygène, est transformée en ester dont l'hydrolyse conduit à un alcool et un acide. L'acide carboxylique formé au cours de l'oxydation primaire est ensuite généralement dégradé par β -oxydation, mais des oxydations de type α ou ω peuvent également se produire (Bertrand et Mille, 1989). Par contre d'autres aspects de la biodégradation des hydrocarbures sont moins bien connus: cinétiques exactes de dégradation, dégradation des structures asphalténiques, interaction entre photo et biodégradation et en particulier la biodégradation en absence d'oxygène (conditions anaérobies).

Les composés bi-, tri-, tétra- et pentacycliques, dont certains sont considérés comme des marqueurs biogéochimiques sont également dégradés par les microorganismes. Le métabolisme de ces composés dépend de leur stéréochimie et du nombre d'atomes de carbone constitutifs de la molécule (Chosson *et al.*, 1991). Peters et Moldowan (1993) ont établi une échelle, de 1 à 10, qui permet d'estimer le niveau de dégradation d'un pétrole en se basant sur les abondances relatives des différentes classes d'hydrocarbures. La Figure 1-8 présente les effets de ces différents niveaux de dégradation sur la composition d'un pétrole mature typique. L'ordre généralement croissant de résistance à la biodégradation est le suivant : n-alcanes < isoprénoides acycliques < stéranes < hopanes / diastéranes < stéroïdes aromatiques.

La présente étude ne s'intéresse pas spécifiquement aux mécanismes de dégradation des hydrocarbures, mais doit en tenir compte dans l'évolution à court et à long terme. Pour des informations complémentaires et plus spécifiques sur les voies métaboliques des HCT, nous vous orientons vers la thèse réalisée par Soltani (2004).

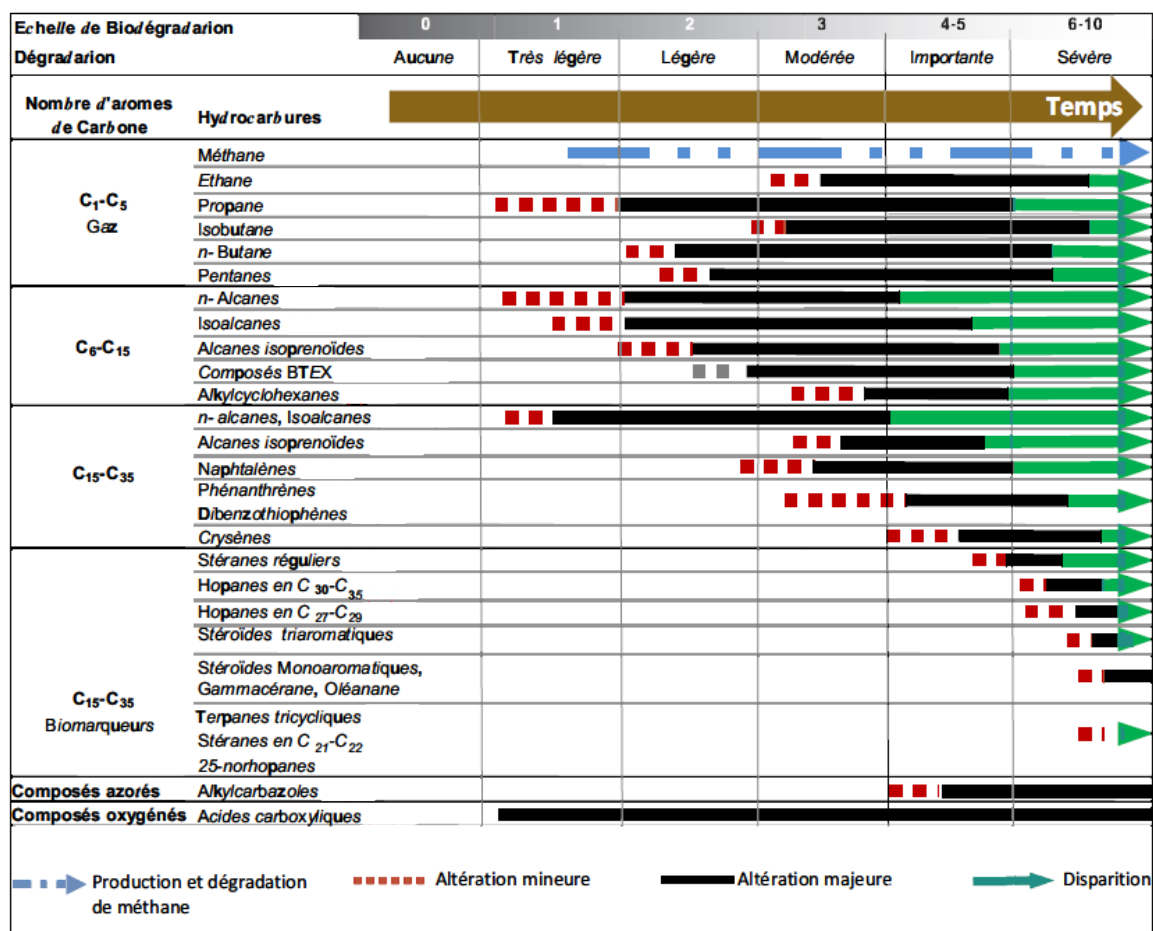


Figure 1-8 : Séquences d'altération des hydrocarbures pétroliers d'après Bertrand *et al.* (2012).

3. Importance de la composition des sédiments et des mécanismes de sorption pour une gestion plus fine des sédiments dragués

3.1. Préambule

L'interprétation mécanistique des phénomènes de sorption est cruciale pour la prédiction du devenir des contaminants dans l'environnement. Même si quelques projets de recherche ont porté sur la compréhension et la quantification du devenir des COH dans l'environnement, la capacité de prédire leur devenir est encore faible. Le problème est lié principalement à la complexité de l'environnement, l'hétérogénéité des matériaux, les niveaux disparates de contamination, la variabilité des conditions environnementales, pour ne citer que les raisons les plus importantes. Dans un article publié dans Science, Schwarzenbach *et al.* (2006) ont déclaré que la détermination de la (bio)disponibilité des COH dans l'environnement est un enjeu crucial. Selon ces auteurs, la détermination des fractions (bio)disponibles permettrait d'approcher finement les risques environnementaux liés aux xénobiotiques. Bien que le terme « (bio)disponibilité » ait été largement utilisé en écotoxicologie et dans le domaine de l'évaluation du risque, la définition semble varier avec les disciplines (Bosma *et al.*, 1997 ; Alexander, 2000 ; Semple *et al.*, 2004 ; Reichenberg et Mayer, 2006). Par exemple, Van Leeuwen et Hermens (1995) définissent le concept de (bio)disponibilité comme « la capacité d'une substance à interagir avec le biosystème des organismes », Spacie et Hamelink (1995) définissent la (bio)disponibilité comme « la fraction en composés chimiques dans l'environnement qui est potentiellement dégradable par les micro-organismes ». Plus récemment, Alexander (2000) propose que la (bio)disponibilité représente la fraction assimilable biologiquement et potentiellement toxique. Ainsi, il n'existe pas de définition universelle de la (bio)disponibilité. Dans un rapport du Conseil national de recherches (Luthy *et al.*, 2003), au lieu de donner une définition explicite de la (bio)disponibilité, les auteurs décrivent « le processus de (bio)disponibilité » comme « des interactions physiques, chimiques et biologiques qui déterminent l'exposition des organismes à des produits chimiques associés dans les sols et dans les sédiments ». Plus récemment Semple *et al.* (2004) ont tenté de corriger les confusions existantes sur ce concept de « (bio)disponibilité », en proposant deux définitions pour deux termes : (bio)accessibilité et (bio)disponibilité :

- la fraction (bio)disponible représente la fraction chimique qui est librement disponible pour traverser la membrane cellulaire d'un organisme à partir du média où vit un organisme à un

moment donné. Une fois que le transfert à travers la membrane a eu lieu, un stockage, transformation, assimilation, ou dégradation peut se produire dans l'organisme ;

- la fraction (bio)accessible regroupe la fraction (bio)disponible et potentiellement (bio)disponible. En effet, les contaminants peuvent devenir disponibles suivant une libération rapide à partir d'un amalgame labile. Ainsi, une libération peut intervenir bien après des années ou des décennies et rendre le contaminant (bio)disponible.

Il est bien connu que la portion d'un contaminant qui est, soit (bio)disponible, soit (bio)accessible, dans un sol ou un sédiment peut différer de façon importante selon les organismes. Un avantage clair de ces définitions est leur multi-fonctionnalité, puisque ces définitions peuvent s'appliquer aux contaminants étant disponibles ou accessibles aux microorganismes, champignons, plantes, invertébrés, et animaux supérieurs par passage à travers la membrane de l'organisme en question. Ceci pourra être la membrane cellulaire d'une bactérie alors que chez les vers, par exemple, ceci englobe l'ingestion par la peau et le tractus gastro-intestinal. La différence essentielle entre ces deux termes réside dans la méthode utilisée pour la détermination des concentrations dites (bio)disponibles et (bio)accessibles (cf. chapitre IV et V), comme présentée par la Figure 1-9.

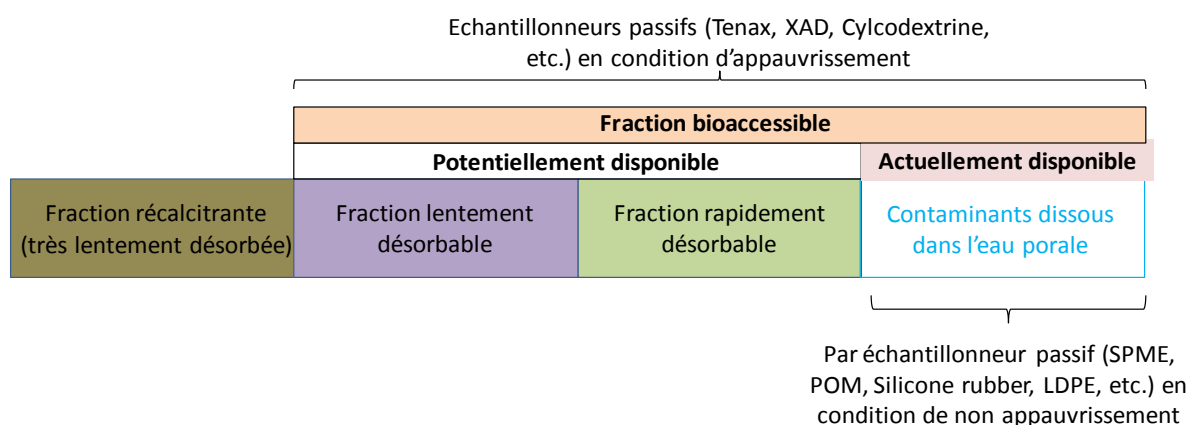


Figure 1-9 : Concentration dans l'eau interstitielle actuellement disponible et fractions potentiellement disponibles en relation avec les méthodes analytiques employées. La taille des rectangles ne représente pas de façon réaliste le pourcentage des fractions dans un sédiment contaminé d'après Brand *et al.* (2012).

La concentration dans l'eau interstitielle des contaminants librement dissous peut être considérée comme étant la concentration effectivement (bio)disponible pour la plupart des organismes du sol ou des sédiments ramenés à terre, hors organismes fouisseurs (Kraaij *et al.*, 2003). Il reste en effet, très difficile de déterminer la fraction (bio)disponible pour les organismes qui ingurgite une fraction du sol ou de sédiment. La concentration dans l'eau interstitielle (exprimée selon un volume) peut être

déterminée en utilisant divers échantillonneurs passifs (cf. Figure 1-9) en veillant à ne pas déplacer l'équilibre entre le système (sédiment-eau) et ainsi appauvrir le sédiment en contaminant (cf. Chapitre V).

La concentration potentiellement (bio)accessible est la concentration qui, dans le temps, peut devenir disponible pour le biota du sol et des sédiments (cf. Figure 1-9). Cette concentration est déterminée à partir d'extractions séquentielles (Kelsey *et al.*, 1997; Alexander, 2000; Latawiec *et al.*, 2010 ; Latawiec et Reid, 2010) ou des essais de désorption ou de piégeage avec des agents complexant de type cyclodextrines (Dean et Scott 2004) ou des résines (XAD, Tenax...) (Shor *et al.*, 2003 ; Ten Hulscher *et al.*, 2003 ; Heister *et al.*, 2013) (cf. Chapitre IV). Cette concentration peut être calculée à partir d'essais de désorption comme exprimée ci-après :

$$[\text{Sédiment}]_{(\text{bio})\text{accessible}} = [\text{Sédiment}]_{\text{totale}} * (F_{\text{rapide}}) \quad \text{Equation 1-11}$$

avec F_{rapide} , la fraction en contaminant rapidement désorbée (Cornelissen *et al.*, 1997a). La fraction $1 - F_{\text{rap}}$ est considérée comme la fraction de contaminant fortement attachée au matériel et peut être vue comme récalcitrante. Plus récemment, Smedes et al (2013) propose de déterminer cette fraction accessible en utilisant des échantillonneurs passifs, mais cette fois dans des conditions (quantité phase réceptrice / quantité de sédiment) conduisant à un appauvrissement total du sédiment.

En raison de la différence entre les concentrations effectivement disponibles et potentiellement disponibles, il peut être débattu de la pertinence de l'utilisation des concentrations réelles ou potentielles pour l'évaluation des risques écologiques. Il est ainsi possible de suggérer que les concentrations potentiellement disponibles sont une évaluation plus protectrice (et plus conservatrice) des risques. Mais également, nous pouvons affirmer que cette approche surestime les risques parce que les organismes ne sont pas exposés à un pool potentiellement disponible, mais à des concentrations en contaminants déjà disponibles.

3.2. Enjeux pour la gestion à terre des sédiments contaminés

Avant les années 1990, la structure des textes et des méthodologies (au niveau national) conduisait à une utilisation linéaire et successive des outils, quelles que soient les caractéristiques de la situation sans forcément faire une analyse holistique visant à identifier clairement les enjeux. Une logique de « prescription systématique des outils » pouvait prévaloir à une réflexion sur les enjeux sanitaires et environnementaux à protéger. Cette logique de la prescription systématique a occasionné des dépenses considérables dans le domaine des sites et des sols pollués. Par exemple, des valeurs de bruit de fond

géochimique usuellement rencontrées dans l'ensemble du pays étaient utilisées pour apprécier l'absence de contamination ou de risque existant sur les différents sites. La difficulté réside dans l'utilisation d'outils génériques qui fixent des seuils pour ce milieu contraignant qu'est le sol. Suivant les avancées des autres pays dans le domaine, le traitement des sites pollués s'est infléchi à la fin des années 1990 vers une politique de gestion des risques en fonction de l'usage. La circulaire du 10 décembre 1999 a introduit de nouveaux outils méthodologiques appropriés qui sont le diagnostic approfondi et les évaluations détaillées des risques (EDR) (MEDAD, Annale 1, 2007).

Au cours des dernières années, divers outils méthodologiques relatifs à la gestion des sites et sols pollués ont été élaborés, sous l'égide du Ministère en charge de l'Environnement. Ces outils cités précédemment n'ont pas forcément été fiables et ne cernaient pas toutes les composantes du problème. Le retour d'expérience a permis de réunir des décideurs politiques et les professionnels pour une amélioration des outils méthodologiques en accord avec le contexte technico-économique actuel. Les outils évoluent d'année en année pour des cinétiques variées selon les pays. Aujourd'hui l'évaluation du risque par rapport à l'usage du site reste majeure dans la fixation des limites en concentrations de contaminants pour des travaux de réhabilitation ou dans la mise en place de mesures correctives. La discussion volontairement détournée sur la gestion des sites et sols pollués met en évidence l'importance d'une évolution de la méthodologie et de la réglementation pour des pratiques de meilleure qualité.

Concernant les sédiments, l'immersion des sédiments marins dragués représente 90 % du volume total soit environ 20 à 40 millions de tonnes (Duclay *et al.*, 2010). Lorsque cette filière n'est pas envisageable, les sédiments sont gérés à terre et ils entrent de ce fait dans la réglementation des déchets. Valider des scénarii de valorisation, c'est montrer l'écocompatibilité avec le milieu récepteur à court et à long terme. Une nouvelle approche initiée par les États-Unis, basée sur l'étude du risque, s'oriente vers la détermination de la fraction de la contamination (bio)disponible. Par ailleurs, comme énoncée précédemment, la connaissance de la fraction (bio)accessible pourrait être utilisée comme contamination effective au lieu d'une contamination totale, qui surestime très largement le risque du sédiment vis-à-vis de l'homme et de l'environnement (Harmsen *et al.*, 2007).

3.2.1. La (bio)disponibilité pour l'étude des risques écologiques

Les études de laboratoire et de terrain ont démontré que les effets biologiques ne sont pas liés à la concentration totale d'un contaminant dans les sols ou dans les sédiments (Alexander, 2000). Au lieu de cela, les organismes répondent seulement à la fraction qui leur est biologiquement disponible ((bio)disponible). Ceci est particulièrement vrai dans le cas des sols et sédiments présentant de fortes

interactions entre les contaminants et les constituants des matériaux, de telle manière que les contaminants ne sont pas disponibles pour les organismes. Les fractions (bio)disponibles des contaminants dépendent des propriétés du sol/sédiment et de divers procédés qui peuvent varier au cours du temps. L'approche conservatrice de l'évaluation de l'exposition, généralement décrite dans un contexte réglementaire, suppose que la concentration totale d'un contaminant présent dans un matériau du sol ou des sédiments est disponible par absorption pour les organismes, y compris les humains, ce qui surestime les risques (Harmsen, 2007).

Par conséquent, une évaluation des risques peut être optimisée en utilisant une approche basée non plus sur un total, mais sur les concentrations (bio)disponibles et les données de toxicité intrinsèques des contaminants. Ces observations ci-dessus ne sont pas nouvelles pour la science agricole. Au siècle précédent, des méthodes chimiques ont été mises au point pour prédire la (bio)disponibilité des ions inorganiques nécessaires pour le développement de la plante (cas du phosphate) (Tunney *et al.*, 1997 ; Harmsen, 2007). Les autorités et les professionnels sont familiers d'un système dans lequel les concentrations totales sont utilisées pour la dépollution, pour l'assainissement, et pour la réutilisation des sols contaminés ou pour la mise en décharge. Les concentrations totales mesurées sont considérées comme des valeurs ainsi fondées et comme définitives. Bien que certains sites soient pollués, il est possible d'observer un développement naturel d'une végétation dense malgré la présence de contaminants (Programme Gedset). De nos jours, de nouvelles approches d'évaluation des risques écologiques ont été introduites (Jensen et Mesman, 2007 ; Perrodin *et al.*, 2012) : approche « substance » ou approche « matrice » (Programme Sedigest). Le Tableau 1-10 présente le principe, les avantages et les inconvénients des deux approches.

Typiquement, la détermination des concentrations en contaminants (bio)disponibles serait utilisée pour l'approche « substance » tandis que l'approche « matrice » ferait référence aux résultats des tests écotoxicologiques. Récemment, le BRGM a proposé une série de tests afin de déterminer le critère de dangerosité H14 (écotoxicologie) pour des sédiments destinés à la gestion à terre (Mouvet, 2013). Les essais biologiques sont de plus en plus sollicités, mais il reste difficile de les introduire dans la réglementation.

Tableau 1-10 : Comparatif entre l'approche « substance » et l'approche « matrice » pour l'évaluation des risques écologiques liés à la réutilisation de sédiments dragués d'après Perrodin *et al.* (2010).

Approche "substance"	Approche "matrice"
Caractéristiques	
<u>Caractérisation des polluants</u> Analyse des substances prises individuellement. (ex: plomb, mercure, cadmium, naphthalène, lindane,...) Les valeurs utilisées sont issues des bases de données écotoxicologiques généralement obtenues à partir des essais écotoxicologiques sur des gammes de concentrations de la substance considérée.	<u>Caractérisation des matrices</u> Analyse des matrices. (ex: Déchet, effluent, sol, sédiment, percolât, eau de surface, ...) Les essais écotoxicologiques sont réalisés sur des échantillons environnementaux prélevés in situ ou générés à partir d'un dispositif expérimental. Ces essais sont réalisés sur la matrice non diluée ou sur une gamme de dilutions de cette dernière.
Avantages	
Simplicité, faible coût. Permet de fixer facilement des objectifs de réhabilitation en termes de concentrations dans les milieux.	Prise en compte des interactions possibles entre les substances présentes dans le compartiment étudié. Meilleure prise en compte de la (bio)disponibilité des polluants.
Limitations	
Interactions (additivité, antagonisme ou synergie) avec/entre les substances non prises en compte. (bio)disponibilité des substances peu ou mal appréciée.	Complexité plus grande. Coût plus important.
Applicabilité des approches	
Informations sur les effets disponibles pour les substances étudiées. Dominance de quelques substances toxiques. Approche possible pour un budget limité.	Nature des substances présentes incertaine (identification incertaine des sources). Les informations sur les effets non disponibles pour les substances étudiées. Recherche d'un réalisme plus poussé.

3.2.2. La (bio)accessibilité pour une nouvelle considération des sédiments contaminés

La Figure 1-10 présente des courbes de décroissance théoriques pour des contaminants présentant des caractéristiques physico-chimiques différentes (Stokes *et al.*, 2006). La courbe A est associée à des contaminants hautement polaires, mobiles et facilement dégradables. La courbe B traduit les comportements biphasiques de la plupart des contaminants avec une cinétique de décroissance d'ordre

1 qui tend vers un palier avec le temps. La courbe C représente les composés très sorbés. Les composés représentés par les courbes B et C tendent à ne plus être émis tout en étant présents dans la matrice sédimentaire.

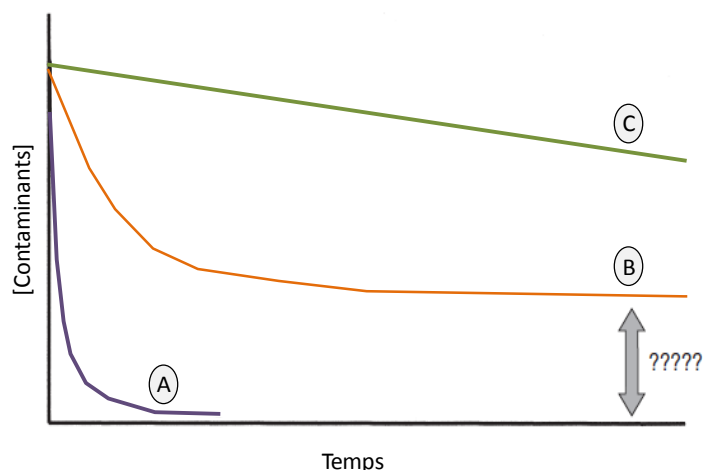


Figure 1-10 : Courbes théoriques pour trois classes de contaminants dans les sols et sédiments d'après Stokes *et al.* (2006).

Dans le cas des COH, l'évolution de la concentration dans le temps s'apparente au mieux à la courbe B. La présence de plusieurs fractions peut potentiellement expliciter l'évolution biphasique de la concentration au cours du temps pour les COH, comme présentée dans la Figure 1-11.

Ainsi, généralement, les fractions les plus labiles et facilement dégradables sont éliminées par volatilisation, par dégradation, par lixiviation, ou par réactions de photolyse. Cette étape est généralement atteinte lors du curage. Une partie cependant peut potentiellement être encore dégradée et émise. C'est la fraction (bio)accessible et donc labile. Vient ensuite une fraction dit récalcitrante, difficilement dégradable qui augmente avec le temps (phénomène d'ageing). Puis au bout d'un certain temps, la diffusion des COH dans les nanopores des matériaux sédimentaires rend les contaminants difficilement quantifiables puisque non-extractibles.

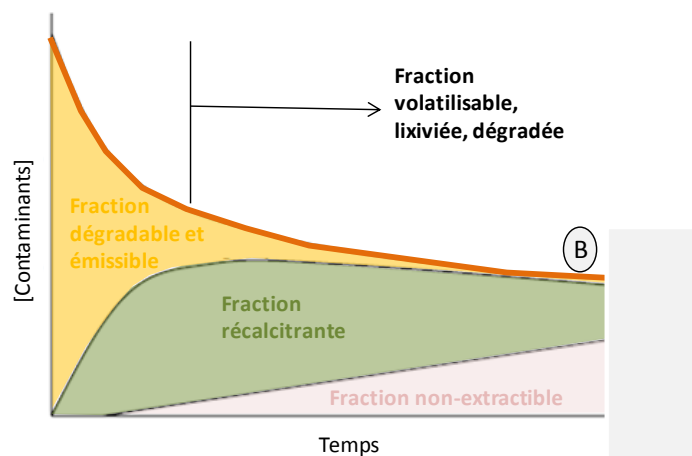


Figure 1-11 : Evolution des fractions des contaminants organiques dans le temps pour une matrice sédimentaire d'après Semple *et al.* (2003).

Dans le cadre de cette étude, la distinction sera faite entre une fraction récalcitrante et une fraction (bio)accessible. Cette vision nouvelle permet de considérer une partie de la contamination et non pas l'ensemble pour l'étude du risque. Des sédiments pollués pourraient ainsi être considérés différemment.

Par exemple, la connaissance de ces différentes fractions pourrait être utilisée dans la détermination de la dangerosité des sédiments, mais également dans le cadre de leur valorisation, comme explicitée ci-après.

3.2.2.1. Dangerosité des sédiments

L'article R. 541-8 du code de l'environnement relatif à la classification des déchets définit le potentiel de dangerosité d'un sédiment. L'annexe I de cet article spécifie qu'un déchet est dangereux s'il possède au moins une des 15 propriétés de danger (H1 à H15). Pour établir le caractère dangereux ou non d'un sédiment, une évaluation au regard des 15 propriétés de danger énumérées dans l'article R541-8 du Code de l'Environnement doit être réalisée. Cette évaluation doit être proportionnée aux enjeux. Un protocole dit « protocole H14 » visant à déterminer le caractère écotoxique ou non d'un sédiment a été établi par un groupe de travail au Ministère de l'Ecologie. Ce protocole est en cours de validation. Un guide de classement de danger des déchets selon le Code de l'Environnement est disponible (Hennebert et Rebischung, 2013). Il est possible selon des règles de calcul énoncées par le CLP (« *Classification, Labelling and Packaging of substances and mixtures* ») de déterminer la dangerosité du sédiment en fonction des contaminants présents et des phrases de risques associées. La

propriété H14 «écotoxique» évalue une écotoxicité aquatique aiguë et chronique à partir de la composition du déchet, à ce jour en contamination totale, et des phrases de risques associés aux contaminants

3.2.2.2. En terme de valorisation des sédiments contaminés

Le choix d'une filière de valorisation ou d'élimination dépend de plusieurs critères comme les caractéristiques intrinsèques des sédiments (degré de contamination, valeur agronomique, etc.), l'impact sur l'environnement, le coût, la réglementation en vigueur et l'acceptabilité sociale. Ainsi les sédiments contaminés, mais non dangereux peuvent potentiellement être valorisés en (liste non exhaustive) : couverture d'installation de stockage de déchets ; remblai de carrière ou réalisation de travaux d'aménagement sous réserve de démontrer un impact environnemental acceptable ; aménagement paysager pour les sédiments marins ou continentaux (butte paysagère) ; sous-couche routière ; etc.

Dans l'ensemble des filières de valorisation, la teneur totale en contaminant peut être un frein à la valorisation. Dans la plupart des cas, les seuils proposés pour la valorisation sont ceux de l'Arrêté du 28 octobre 2010 relatif aux installations de stockage de déchets inertes.

3.2.2.3. Proposition d'une nouvelle approche

Dans les deux cas, la prise en compte de la contamination totale ne semble pas être pertinente. En effet, les sédiments ont des capacités de sorption importante en COH et qui sont intensifiées dans le temps. Les valeurs guides, que ce soient celles fixées par le groupement GEODE pour les seuils S1, N1 et N2, ou bien celles de l'Arrêté du 28 octobre 2010, ont été élaborées à partir d'une modélisation faisant intervenir des coefficients de partage et des valeurs d'écotoxicologie, généralement très majorants. Le présent document ne remet aucunement en question la définition des valeurs, mais propose que la connaissance plus fine des sédiments permettra de valoriser, ou du moins de considérer, un plus grand nombre de sédiments. Pour les deux cas cités précédemment, dans la détermination de la dangerosité et la considération pour des scénarii de valorisation, nous proposons de confronter les valeurs réglementaires à la concentration dite (bio)accessible comme définie dans l'équation 1-11.

La méthode proposée n'induit pas une augmentation du risque puisque dans les deux cas (définition de la dangerosité et critères pour la valorisation), si les sédiments ne sont pas considérés comme

dangereux et sont considérés pour divers scénarii, des tests écotoxicologiques et des essais d'émission devront être réalisés afin de confirmer leur non-dangerosité et leur éocompatibilité avec l'environnement.

4. Objectifs scientifiques et structure du document

A notre connaissance, il y a à l'heure actuelle peu d'études qui s'intéressent au comportement à court et à long terme des contaminants pour des sédiments dragués en condition de stockage à terre. Il existe en outre des études qui ont été réalisées sur l'impact des métaux pour des sédiments contaminés déposés à terre (Prokop *et al.*, 2003 ; Lors *et al.*, 2004 ; Isaure *et al.*, 2005 ; King *et al.*, 2006 ; Piou *et al.*, 2009; Achard, 2013), mais aucune à notre connaissance sur les contaminants organiques.

La connaissance approfondie de l'émission de contaminants organiques dans les sédiments contaminés dragués apparaît être un enjeu important dans le cadre d'une valorisation des sédiments, mais également dans l'évaluation des risques environnementaux (discutée précédemment). Par ailleurs, l'effet du vieillissement des sédiments sur le comportement à long terme des COH est généralement ignoré. Afin de répondre aux objectifs fixés, la présente étude tend à caractériser et étudier des sédiments de natures, d'origines géographiques et de niveaux de contamination variés, permettant potentiellement de mettre en évidence des phénomènes mécanistiques d'émission et de transfert des COH. Ce projet de thèse, par l'étude de plusieurs sédiments, a l'ambition de fournir des outils méthodologiques et de prédiction utiles pour les gestionnaires de centre de stockage de sédiments contaminés

Les questionnements scientifiques sont les suivants :

- *Quelles sont les vitesses de dégradation des contaminants organiques des sédiments en conditions de stockage à terre oxique et anoxique ?* (Chapitre III)
- *Quelle est la répartition des contaminants organiques sur les différents géosorbants dans les sédiments et quelles sont les fractions rapidement, lentement et très lentement désorbées ?* (Chapitre IV)
- *Quels sont les coefficients de partage des contaminants organiques des sédiments au cours du temps en conditions de stockage à terre ?* (Chapitre V)
- *Quelles sont les émissions potentielles des contaminants organiques des sédiments vers les eaux souterraines en conditions de stockage à terre ?* (Chapitre VI)

Les objectifs de la thèse sont d'étudier le comportement à court et à long terme des COH pour des sédiments dragués. Ces objectifs comprennent l'étude du terme « source » comme milieu hétérogène et complexe et l'étude de l'émission des COH sur des courtes et longues durées. Il apparaît donc

essentiel de caractériser exhaustivement la matrice sédimentaire afin de mieux comprendre les mécanismes de rétention et d'émission mis en jeu. Pour cela, des caractérisations initiales sur différents sédiments ont été réalisées (Chapitre II). Cette étude doit répondre à la problématique de l'évolution à long terme pour des sédiments ramenés à terre. L'hypothèse de travail est qu'après une première phase d'oxydation liée à l'extraction du sédiment de son milieu anoxique de fond de cours d'eau, le sédiment mis à terre est soumis à des alternances saisonnières d'humidité et d'état d'oxydation, agissant sur les phases porteuses des COH. L'oxydation de la matrice sédimentaire va ainsi être responsable de la stabilisation ou au contraire de la déstabilisation de certaines phases minérales et organiques. Pour reproduire ces phénomènes, des protocoles de simulation de vieillissement ont été mis en place au laboratoire sur des matrices réelles, historiquement contaminées, provenant de canaux, de bassin de décantation des eaux d'autoroutes et de ports marins. Les protocoles de simulation ont été basés sur des variations de l'humidité des sédiments permettant de modifier et de contrôler les paramètres physico-chimiques (conditions oxiques et anoxiques) et la maturation du milieu. Le suivi des concentrations en COH a été effectué tout le long de l'essai afin de déterminer le taux de dégradation des contaminants (Chapitre III).

Aujourd'hui, les caractérisations pour la valorisation des sédiments s'effectuent principalement sur le matériel frais. Les effets liés au changement des conditions de stockage des sédiments (oxydation/évolution de la teneur en eau) sur la sorption des COH ne sont pas pris en compte dans l'étude d'impact. Afin d'apporter des réponses sur l'évolution du terme source et de l'émission des COH, des essais spécifiques ont été réalisés sur les sédiments fraîchement dragués et sur les sédiments maturés en laboratoire.

Ces essais ont été réalisés avec un double objectif : approcher les mécanismes de sorption de désorption (fondamentale), mais également de fournir de nouvelles techniques de caractérisation opérationnelle pour la valorisation des sédiments dragués contaminés.

Les chapitres suivants tenteront de répondre aux questions dans l'ordre de leur énumération. Les domaines d'études abordés sont larges et variés, de la dégradation à l'émission pour trois familles de contaminants. Ainsi pour chaque chapitre, une courte étude bibliographique sera réalisée sur le sujet en question afin d'aider le lecteur dans la compréhension du présent document.

Il est important de rappeler que cette thèse doit rallier le fondamental à l'opérationnel. Ainsi, pour les Chapitres IV, V et VI, des cas concrets sont présentés afin d'illustrer l'utilisation des données obtenues par différentes méthodes analytiques dans le cadre d'une valorisation des sédiments. Il est important d'avoir à l'esprit qu'il existe une multitude de méthodes analytiques permettant de

caractériser le milieu sédimentaire. Cependant, le choix de la méthode utilisée est fonction de l'objectif fixé.

Certaines techniques de caractérisation et d'analyse des échantillons solides ou liquides sont utilisées de façon récurrente au cours des différentes expériences menées. Ainsi d'alléger le présent document, les modes opératoires de ces techniques ont été regroupés dans l'Annexe II. Par contre, les protocoles inhérents à chaque expérience seront détaillés dans les chapitres suivants.

Chapitre II

Les sédiments étudiés et leurs caractéristiques

Table des matières du Chapitre II

Introduction	92
1. Origines des sédiments étudiés	93
2. Préparation des sédiments	96
3. Caractéristiques physico-chimiques des sédiments	97
3.1. pH	97
3.2. Granulométrie	97
3.3. Caractérisation de la matière organique	99
3.3.1. Carbone organique et inorganique total	99
3.3.2. Fractionnement de la matière organique	100
3.3.3. Détermination du Black Carbon	101
3.4. Caractérisation des phases minérales	101
3.5. Bilan de la contamination des sédiments étudiés	102
3.5.1. Contamination en HAP	102
3.5.1.1. Niveau de contamination	102
3.5.1.2. Origine de la contamination en HAP	105
3.5.2. Contamination en PCB	109
3.5.3. Contamination en HCT	112
3.5.3.1. Niveau de contamination	112
3.5.3.2. Origine de la contamination en HCT	116
Conclusion	118

Introduction

L'étude du comportement des contaminants organiques pour une matrice sédimentaire doit prendre en compte l'hétérogénéité du matériau. Il apparaît essentiel de réaliser des essais sur plusieurs matériaux sédimentaires afin de déterminer les paramètres communs explicitant le comportement des contaminants organiques. Nous avons de fait recherché une grande variabilité au niveau des teneurs en matière organique, des niveaux de contamination, ce qui a abouti à utiliser des sédiments aux origines très contrastées. Un autre critère de choix important a été que l'ensemble des sédiments devait dépasser au moins un des seuils réglementaires proposés par le Groupe d'Etudes et d'Observations sur les Dragages et l'Environnement (GEODE). En effet, les sédiments présentant des niveaux de contaminations élevés sont ceux qui sont potentiellement les plus générateurs de risque et qui posent le plus de difficultés en termes de gestion et de valorisation.

1. Origines des sédiments étudiés

Pour réaliser les études prévues, plusieurs types de matrices sédimentaires sont nécessaires. Cinq sédiments, de nature (composition granulométrique et minéralogique, pourcentage de matière organique) et de teneurs en contaminants variées ont été rassemblés au niveau de la plateforme ARDEVIE à Aix-en-Provence. Les sédiments utilisés n'ont pas subi de traitements physico-chimiques. Les origines et les quantités de matériel sédimentaire sont présentées dans le Tableau 2-1. Leurs localisations sont présentées dans la Figure 2-1.

Tableau 2-1 : Caractéristiques des matrices sédimentaires utilisées dans le cadre l'étude.

Origine	Type de sédiment	Quantité disponible à ARDEVIE	Date de curage	Localisation
Canal de Lens	Fluvial	635 kg	Juin 2010	50°26'13.77"N 2°53'0.24"E
Marseille (radoub)	Marin (portuaire)	426 kg	Février 2010	43°19'21.50"N 5°21'37.05"E
Nimy-Blaton	Fluvial	400 kg	Janvier 2010	50°30'9.26"N 3°41'56.53"E
Dunkerque	Marin (portuaire)	139 kg	Mars 2010	51°2'33.01"N 2°21'34.36"E
Evry	Bassin de récupération des eaux de pluie d'autoroute	123 kg	Janvier /2010	48°36'34.99"N 2°25'56.15"E

Les sédiments de Lens et de Nimy Blaton (NB)

Les échantillons ont été récupérés dans le cadre du projet GedSet (Gestion Durable des Sédiments Transfrontaliers) lors des travaux de dragage qui ont débuté en janvier 2010 et en juin 2010, respectivement pour les sédiments de NB et de Lens. Les sédiments ont été dragués par aspiration (Mackosso, 2010). Ces deux sédiments sont issus de canaux anciennement utilisés comme voies de transport du charbon extrait dans les mines des deux régions. Le volume de sédiment dragué pour le canal de NB est estimé à 2 000 000 m³ tandis que celui de Lens est estimé à 125 000 m³. Sur les 2 000 000 m³ de sédiment du canal de NB, 75 % sont considérés comme impactés.

Les sédiments de Dunkerque

Situé sur la Mer du Nord à 40 kilomètres de Douvres en Angleterre et à 10 kilomètres de la frontière belge, le Grand Port Maritime de Dunkerque est un port côtier de haute mer. Les besoins en dragages pour le port représentent de 3,2 à 4 millions de m³ par an du fait de l'envasement important des infrastructures. Depuis 2006, le port a mis en place une nouvelle stratégie pour la gestion des sédiments contaminés. Dès 2008, un bassin de traitement par déshydratation naturelle a été mis en place au port ouest afin de traiter sur 5 ans environ 500 000 m³ de sédiments pollués (notamment par des métaux lourds). Les travaux sont principalement effectués par une drague aspiratrice (Raison, 2010).

Les contaminants retrouvés dans les sédiments ont été fortement associés aux activités industrielles de proximité. En effet, les entreprises de la zone indutrialo-portuaire de Dunkerque relèvent pour la plupart du régime des installations classées (84) (Raison, 2010).

Les sédiments ont été prélevés en mars 2010 après avoir été mis en lagune en novembre 2009.

Les sédiments de Marseille

Les sédiments ont été prélevés dans la forme de radoub dans le port autonome de Marseille. Ce bassin est réservé à la réparation navale de navires marchands et de croisière. Le bassin est d'une longueur d'environ 450 mètres pour 85 m de large. Les sédiments ont été prélevés spécifiquement dans le cadre de la thèse et ne font donc pas partie d'un projet de dragage de grande échelle. Le prélèvement de sédiment a été réalisé à l'aide de grappin et d'un treuil le 4 février 2010.

Les sédiments d'Evry

Les sédiments d'Evry sont issus d'un bassin de rétention des eaux de pluie d'autoroute (A86) du Bois de l'Epine à Evry dans l'Essonne. Le dragage du bassin d'autoroute a été effectué par l'entreprise Extrant-Ecôtérez en janvier 2010. Les sédiments issus de ces bassins sont connus pour être fortement contaminés en hydrocarbures et en métaux lourds. Nous n'avons malheureusement que très peu d'informations sur les moyens et les quantités draguées.

Les sédiments dragués ont été hydrocyclonnés. Il s'agit d'un procédé permettant, par l'envoi sous pression du sédiment perpendiculairement à une enceinte cylindro-conique, de séparer les particules lourdes qui « tombent » le long de la paroi du cône, des particules fines qui sortent le long d'une tubulure axiale en tête d'appareillage. Nous avons donc reçu sur la plateforme ARDEVIE le sédiment sous trois fractions :

- La fraction grossière ou sableuse, qui correspond à une taille de particule supérieure à 100 μm ;
- La fraction fine, étant donc de taille particulaire inférieure à 100 μm ;
- Ainsi que le sédiment brut (avant hydrocyclonage) pour étudier l'ensemble du sédiment.

Cependant les quantités en sédiments hydrocyclonés n'étaient pas suffisantes pour les réaliser les essais expérimentaux. Nous avons seulement considéré le sédiment brut dans le cadre de cette thèse.

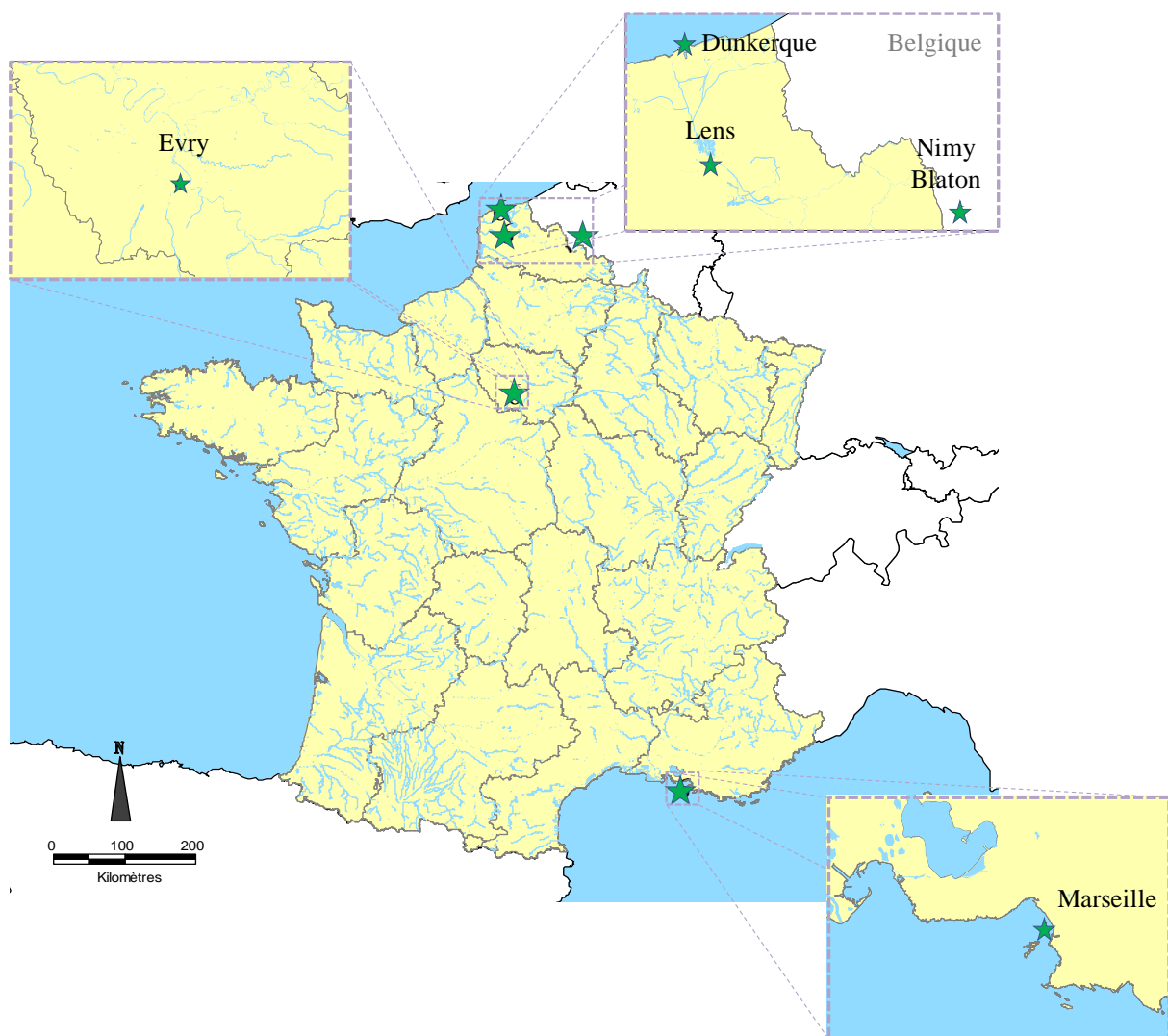


Figure 2-1 : Localisation des sédiments étudiés

2. Préparation des sédiments

Les sédiments ont été réceptionnés à la plateforme ARDEVIE (Aix-en-Provence) dans des fûts en polyéthylène haute densité. Les quantités reçues varient d'un sédiment à l'autre (Tableau 2-1). Les sédiments ont été tamisés sur une maille de 4 mm, par voie humide (en utilisant l'eau surnageante des sédiments), puis ils ont été homogénéisés pendant une heure à l'aide d'un malaxeur (Figure 2-2).



Figure 2-2 : Tamisage et homogénéisation des sédiments

Une partie a ensuite été tamisée sur maille de 2 mm pour la réalisation de certains tests en laboratoire. Les fractions tamisées à 2 et 4 mm ont été stockées à 4°C en chambre froide (à l'abri de la lumière) en conservant une couche d'eau initiale sus-jacente d'environ 20 cm (provenant de l'échantillonnage) dans le but de préserver au mieux les propriétés physico-chimiques des sédiments jusqu'à réalisation de toutes les analyses. Une dizaine de kilos a été lyophilisée pour éviter l'erreur causée par la variation de la teneur en eau sur certains tests en laboratoire, les lyophilisats ayant été également homogénéisés. Une autre partie des sédiments a été utilisée pour réaliser les essais de vieillissement (Chapitre III).

3. Caractéristiques physico-chimiques des sédiments

Les matériels et les méthodes utilisés pour déterminer les caractéristiques physico-chimiques des sédiments sont développés dans l'Annexe II.

3.1. pH

Le pH des sédiments est mesuré sur une suspension de sédiment dans l'eau ultra pure selon un rapport massique liquide/solide de 5. Les pH les plus élevés sont observés pour les sédiments marins. Le pH des sédiments est supérieur à 7.

Tableau 2-2 : Valeurs et écarts types du pH à l'eau des sédiments étudiés.

	Marseille	Dunkerque	Lens	NB	Evry
pH	8,31 ± 0,03	8,29 ± 0,07	7,19 ± 0,02	7,82 ± 0,02	7,71 ± 0,04

3.2. Granulométrie

La distribution granulométrique des sédiments a été sous-traitée au laboratoire LCA de Bordeaux selon la Norme X 31-107. Cette méthode d'analyse permet de définir la répartition des particules minérales inférieures à 2 mm selon les cinq fractions suivantes :

- Argiles < 2 µm ;
- Limons fins 2 à 20 µm ;
- Limons grossiers 20 à 50 µm ;
- Sables fins 50 à 200 µm ;
- Sables grossiers 200 à 2000 µm ;

Les résultats de la distribution des tailles des particules sont présentés dans la Figure 2-3. Les sédiments de canaux (Lens et NB) sont caractérisés par fractions granulométriques fines. La fraction inférieure à 50 µm représente 69 et 70 % des sédiments de Lens et de NB, respectivement, avec prédominance de la fraction limoneuse. Ces sédiments peuvent être classés, selon le triangle des textures (Calvet, 2003a), de limon argilo-sableux (LAS) (Tableau 2-3).

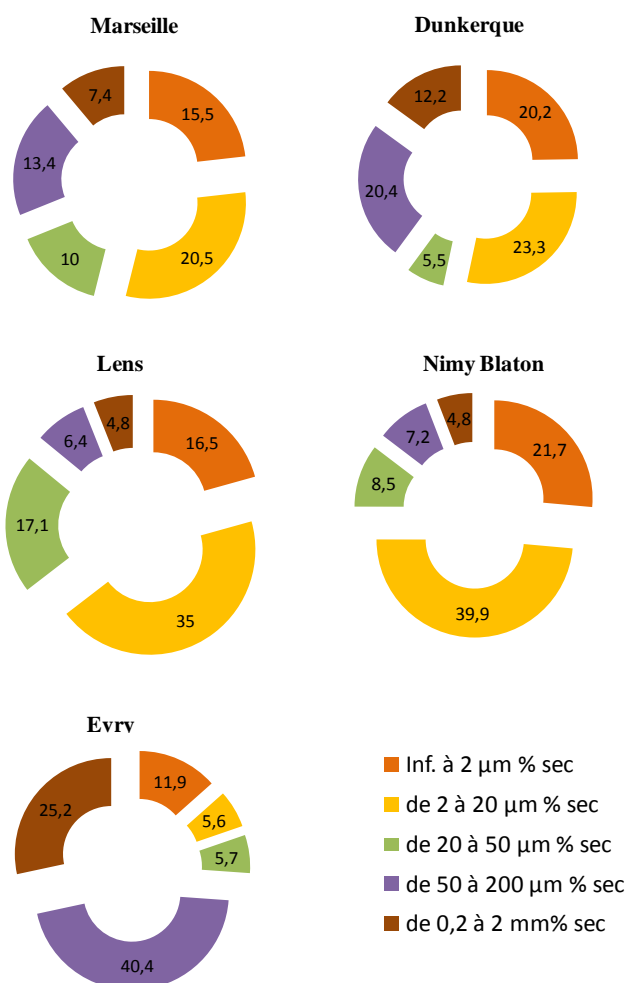


Figure 2-3 : Répartition granulométrique des cinq sédiments selon cinq fractions (Argiles, limons fins, limons grossiers, sables fins, sables grossiers).

Tableau 2-3: Classement des cinq sédiments selon le triangle des textures.

	Marseille	Dunkerque	Lens	Nimy Blaton	Evriv
Argile (Inf. à 2 µm % sec)	23,2	24,8	20,7	26,4	13,4
Limon (de 2 à 50 µm % sec)	45,7	35,3	65,3	59,0	12,7
Sable (de 50 µm à 2 mm % sec)	31,1	40,0	14,0	14,6	73,9
Classement	LSA*	LSA*	LAS**	LAS**	S***

LSA* = Limon sablo-argileux; LAS** = Limon argilo-sableux ; S***=Sableux

Les sédiments marins ont une dominante de limon avec des pourcentages élevés en sable, mais également en gravier. En ne considérant que les fractions inférieures à 2 mm, les deux sédiments marins peuvent être classés de limon sablo-argileux (LSA). Quant à Evry, sédiment en provenance d'un bassin de décantation, 73 % de la granulométrie est représenté par la fraction comprise entre 50 μm à 2 mm, sans prendre en considération la fraction supérieure à 2 mm dans les calculs. Ce sédiment est qualifié de sableux (S).

3.3. Caractérisation de la matière organique

L'analyse du carbone organique et inorganique a été réalisée au Centre Européen de Recherche et d'Enseignement des Géosciences de l'Environnement (CEREGE) à Aix en Provence. Les méthodes et l'appareillage utilisés sont décrits dans l'Annexe II.

3.3.1. Carbone organique et inorganique total

La teneur en carbone organique totale (COT) varie d'un sédiment à l'autre comme présenté dans le Tableau 2-4. Cependant, il est possible, comme pour les caractérisations granulométriques de regrouper les sédiments par classe selon leur origine. Les sédiments fluviaux présentent des teneurs en COT élevées, 13,9 et 10,6 %, respectivement pour Lens et NB. Les sédiments marins ont des teneurs en COT plus faibles avec 2,9 et 4,9 %, respectivement pour Dunkerque et Marseille. Evry présente les plus faibles teneurs en COT (3,27%) et en carbone inorganique (0,57 %). Pour les sédiments marins, le carbone inorganique (CI) représente près de 50 % du carbone total. Les teneurs en CI pour les sédiments fluviaux varient de 1,33 à 3,55 %, respectivement pour Lens et NB.

Tableau 2-4 : Teneur en carbone inorganique, en carbone organique total et en phase minérale dans les sédiments étudiés.

	Unité	Marseille	Dunkerque	Lens	NB	Evry
Carbone inorganique (CI)	%	4,58	3,37	1,33	3,55	0,57
Carbone organique total (COT)	%	4,93	2,85	13,90	10,61	3,20
Phase minérale	%	90,50	93,78	84,78	85,84	96,23

Les teneurs en COT sont cohérentes avec la littérature (Padox *et al.*, 2010a et b). Selon ces rapports, la teneur en COT varie de < 0,5 % (sédiments graveleux) à 30 % (sédiments tourbeux) avec une médiane à 3,4 et 2,5 % de carbone pour les sédiments fluviaux et marins, respectivement. Selon ces rapports, la teneur en COT semble être particulièrement reliée à la granulométrie. Plus le sédiment présente des fractions fines, plus les teneurs en COT sont importantes et inversement.

3.3.2. Fractionnement de la matière organique

Il existe une multitude de méthodes permettant la caractérisation plus ou moins fine de la matière organique ; l'UV-Visible, la fluorescence 3D (Benedetti *et al.*, 1995), l'infrarouge à transformé de Fourier (IRTF), la résonance magnétique nucléaire (RMN). Cependant, dans le cadre de l'étude du comportement à court et à long terme des COH, il apparaissait important de caractériser la MO sédimentaire avec des critères de solubilité et d'hydrophobicité. De plus, ceci devrait être réalisable avec une méthode simple, accessible au plus grand nombre de laboratoires. La caractérisation de la MO s'est donc basée sur un fractionnement chimique classique en cinq compartiments opérationnels selon la norme « Soil quality — Parameters for geochemical modelling of the leaching and speciation of constituents in soils and soil-like materials — Part 4: Extraction of humic substances from solid samples ». Ce protocole permet de fractionner la MO en cinq fractions : la matière organique insoluble, l'humine (HN) et les matières organiques solubles dont les acides humiques (HA), les acides fulviques (HF), le carbone organique hydrophile (Hy) et le carbone organique hydrophobe neutre (HON). Le protocole est détaillé dans l'Annexe II. Les résultats du fractionnement sont présentés dans le Tableau 2-5.

Tableau 2-5 : Pourcentages des fractions (HA, FA, HON, Hy et HN) normalisés par rapport à la teneur en matière organique totale des cinq sédiments étudiés.

Fractions de la MO	Marseille	Dunkerque	Lens	NB	Evry
HA	0,67	0,1	4,81	3,49	2,04
FA	1,01	0,53	1,94	0,91	1,75
HON	0,60	0,34	3,69	1,37	3,34
Hy	0,94	3,15	5,15	2,72	5,77
HN	96,76	95,88	84,42	91,51	87,1

La part de matière organique insoluble (humine) est considérable pour l'ensemble des sédiments et varie de 84 à près de 97 % du carbone organique total. Les sédiments marins sont caractérisés par de

faibles taux de matières organiques réactives (carbone organique solubles) tandis que le sédiment d'Evry se situe entre les sédiments marins et fluviaux. Par opposition, les sédiments de canaux présentent de plus fortes quantités d'acides humiques, fulviques et de composés hydrophobes.

3.3.3. Détermination du Black Carbon

Comme précisé dans le Chapitre 1, il existe de nombreuses méthodes pour la détermination du Black Carbon (BC). La méthode chimiothermique (CTO-375) développé par Gustafsson *et al.* (2001) est considéré dans la littérature comme étant la méthode de référence pour l'analyse du BC dans les sédiments. Cette méthode permet d'estimer la teneur en BC de façon simplifiée et rapide, mais néanmoins ne permet pas de renseigner sur la nature du carbone thermiquement altéré (Hammes *et al.*, 2007). Le protocole opératoire est présenté en Annexe II. L'analyse du BC a été réalisée pour les cinq sédiments en triplicat. Les quantités obtenues sont exposées dans le Tableau 2-6.

Tableau 2-6 : Pourcentages de BC normalisés à la matière organique totale dans les cinq sédiments étudiés et écarts types.

	Marseille	Dunkerque	Lens	NB	Evry
% BC/TOC	4,46 ± 0,12	2,11 ± 0,19	4,78 ± 0,20	3,30 ± 0,17	0,15 ± 0,00

Les pourcentages de BC normalisés à la matière organique totale sont comparables entre les sédiments dits marins et de canaux. Evry présente par contre une très faible quantité de BC. Les teneurs dans les sédiments varient de < 0,004 % à 0,664 %.

3.4. Caractérisation des phases minérales

L'identification des principales phases minérales a été réalisée par Diffraction des Rayons X (DRX) au CEREGE. Les mesures sur des échantillons broyés ont été effectuées à l'aide d'un diffractomètre (Panalytical X'pert pro NPD Philips) à anticathode de cobalt ($\lambda K\alpha = 1,79 \text{ \AA}$), à 40 kV et 40 mA et d'un détecteur ponctuel, sur un domaine angulaire d'analyse compris entre 8° et 90°. Les analyses en DRX ont été menées sur les fractions inférieures à 2 mm pour les cinq sédiments étudiés afin de caractériser les différents minéraux présents dans ces matrices. Les résultats sont résumés dans le Tableau 2-7.

La limite de détection de la diffraction X utilisée est de 5 % en masse. Ceci implique que les différentes espèces présentées dans le Tableau 2-7 soient présentes à des teneurs au minimum égales à cette concentration. Les sédiments présentent globalement des phases silicatées, des argiles (muscovite, kaolinite et clinochlore), des sulfures (pyrite) et des phases carbonatés (calcites). Les deux sédiments marins, en accord avec leur origine, présentent une phase minérale contenant du chlorure de sodium (halite).

Tableau 2-7 : Détermination des espèces minérales présentes à des teneurs supérieures à 5% en masse dans les cinq sédiments. La présence des minéraux dans les sédiments est représentée par une croix (X).

Espèce minérale	Nature de la phase minérale	Formule chimique	Marseille	Dunkerque	Lens	NB	Evry
Calcite	Carbonate	CaCO_3	X	X	X	X	X
Aragonite	Carbonate	CaCO_3	X	X			
Dolomite	Carbonates/nitrate	$\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$	X		X		
Pyrite	Sulfure	FeS_2	X	X	X	X	X
Gypse	Sulfate	$\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	X	X			X
Gibbsite	Oxydes	$\text{Al}(\text{OH})_3$	X				
Halite	Halogénure	NaCl	X	X			
Muscovite	Argile - Phyllosilicate	$\text{KAl}_2(\text{AlSi}_3\text{O}_{10})(\text{F},\text{OH})_2$	X	X	X	X	X
Clinochlore	Argile - Phyllosilicate	$(\text{Mg},\text{Fe})_3(\text{Si},\text{Al})_4\text{O}_{10}$	X	X	X	X	X
Kaolinite	Argile - Phyllosilicate	$\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$	X	X	X	X	X
Quartz	Silicate	SiO_2	X	X	X	X	X
Microcline	Silicate	KAlSi_3O_8		X			X
Albite	Silicate	$\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$		X	X	X	X
Orthoclase	Silicate	KAlSi_3O_8			X		
Sanidine	Silicate	$\text{K Al Si}_3 \text{ O}$	X				
Augite	Silicate	$((\text{Si},\text{Al})_2\text{O}_6)(\text{Ca},\text{Mg},\text{Fe},\text{Ti},\text{Al})_2$				X	

3.5. Bilan de la contamination des sédiments étudiés

Les modes opératoires d'extraction et d'analyse sont présentés en Annexe II. La caractérisation du niveau de contamination des cinq sédiments a été déterminée pour les HAP (16), les PCB (36) et les hydrocarbures totaux.

3.5.1. Contamination en HAP

3.5.1.1. Niveau de contamination

Les teneurs en hydrocarbures aromatiques polycycliques des différents sédiments sont rassemblées dans le Tableau 2-8.

Tableau 2-8 : Concentrations et écarts-types (triplicat) des HAP dans les cinq sédiments étudiés. Les concentrations sont exprimées en $\mu\text{g.kg}^{-1}$.

Composés*	Nombre de cycle	Marseille	Dunkerque	Lens	NB	Evry
Naph	2	844 ± 42	335 ± 29	991 ± 57	3614 ± 121	80 ± 4
ACNY	3	489 ± 16	155 ± 17	342 ± 9	552 ± 25	87 ± 5
ACN	3	849 ± 51	114 ± 18	479 ± 78	1406 ± 34	70 ± 2
F	3	851 ± 44	185 ± 22	1063 ± 100	2030 ± 122	100 ± 10
Ph	3	3612 ± 156	573 ± 48	4537 ± 161	5108 ± 152	174 ± 26
An	3	1309 ± 90	384 ± 40	1134 ± 110	1771 ± 92	150 ± 11
Fl	4	5387 ± 194	894 ± 27	8109 ± 167	4630 ± 80	260 ± 35
Py	4	5722 ± 264	1436 ± 52	5991 ± 224	3480 ± 138	408 ± 41
Chr	4	3090 ± 132	628 ± 73	3192 ± 143	2398 ± 135	225 ± 28
BaAN	4	2963 ± 103	708 ± 76	7103 ± 201	3167 ± 86	376 ± 45
BaPy	5	4374 ± 240	805 ± 45	3638 ± 220	1813 ± 77	172 ± 19
Σ BbFl + BkFl	5	4533 ± 139	936 ± 96	6154 ± 277	2394 ± 95	240 ± 28
Ipy	6	3908 ± 239	770 ± 47	4843 ± 3116	1788 ± 106	198 ± 21
DBA	5	639 ± 29	134 ± 21	844 ± 74	444 ± 9	60 ± 5
Bpér	6	3065 ± 184	596 ± 66	3479 ± 98	1357 ± 41	194 ± 19
Σ 16 HAP		41634 ± 755	8651 ± 441	51899 ± 857	35952 ± 309	2795 ± 299

*Naphthalène (Naph), acénaphthylène (ACNY), acénaphène (ACN), fluorène (F), phénanthrène (Ph), anthracène (An), fluoranthène (Fl), pyrène (Py), chrysène (Chr), benz[a]anthracène (BaAN), benzo[b] fluoranthène (BbFl), benzo[k]fluoranthène (BkFl), benzo[a]pyrène (BaPy), indeno[1,2,3-c,d]pyrène (Ipy), dibenz[a,h]anthracène (DBA), benzo[g,h,i] perylène (Bpér)

La concentration totale des 16 HAP varie de 8651 à 51899 $\mu\text{g.kg}^{-1}$, respectivement pour les sédiments d'Evry et de Lens. Les sédiments de Lens, NB et Marseille dépassent le seuil de référence S1 (22,8 mg.kg^{-1}), proposé par le GEODE, respectivement d'un facteur de 2,27, 1,57 et 1,67. Cependant, si l'on considère la valeur réglementaire en HAP pour l'acceptation au niveau des installations de stockage de déchets inertes (ISDI) de l'arrêté du 28/10/10, qui est de 50 mg.kg^{-1} , tous les sédiments excepté le sédiment de Lens, pourraient être acceptés dans ces installations. Parmi les 16 HAP, le pyrène est le plus abondant pour les sédiments marins et le sédiment d'Evry. Pour les sédiments de Lens et de NB, respectivement, le maximum est atteint pour le fluoranthène avec 8,11 mg.kg^{-1} et pour le phénanthrène avec 5,11 mg.kg^{-1} .

La contamination en HAP est dominée par les composés à quatre cycles aromatiques condensés suivis par les composés de plus hauts poids moléculaires (5 cycles aromatiques condensés et plus).

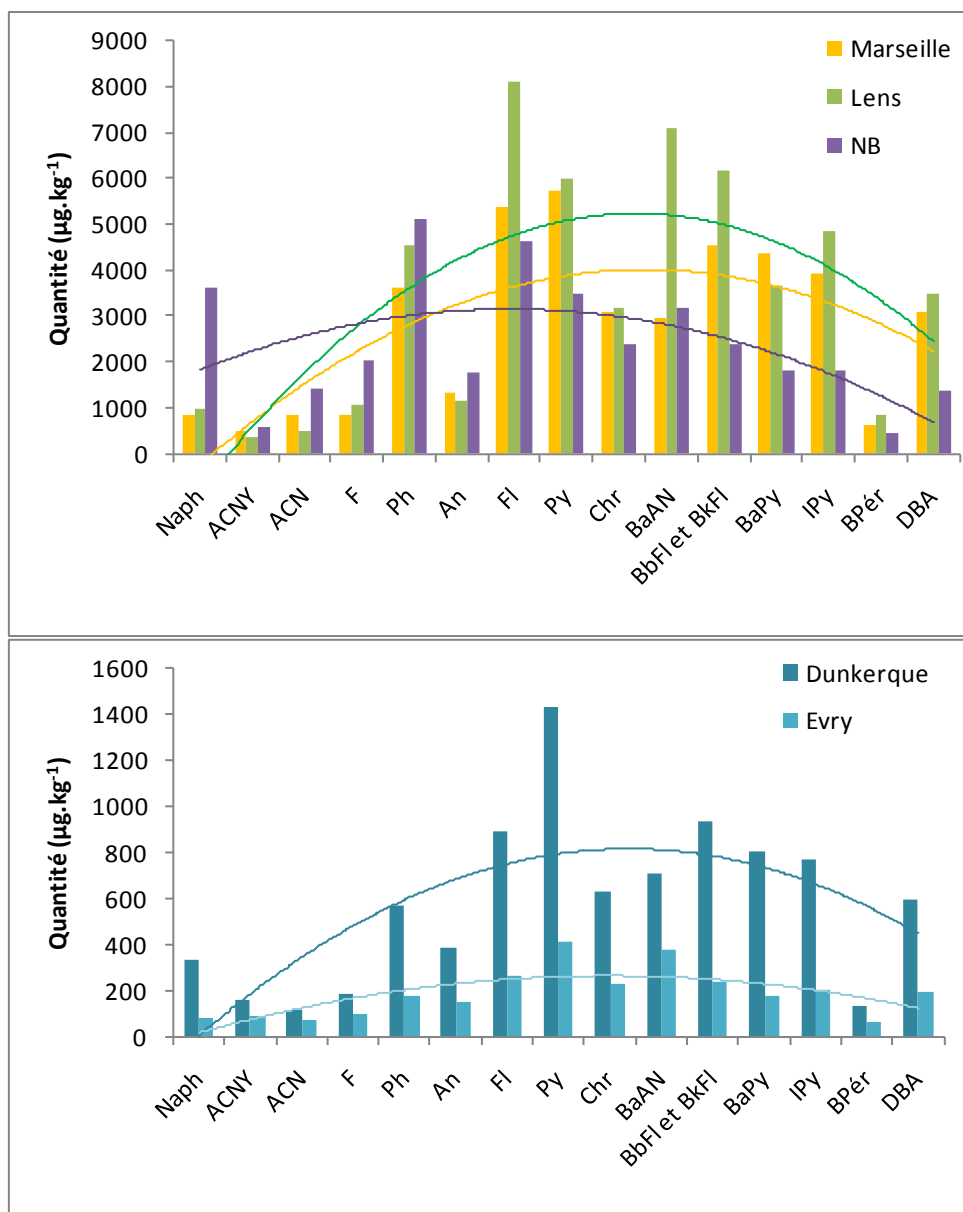


Figure 2-4 : Profil des concentrations en 15 HAP (somme de la concentration en benzo[b]fluoranthène et en benzo[k]fluoranthène) dans les cinq sédiments étudiés.

Au vu des Figures 2-4 et 2-5, il s'agirait plutôt d'une contamination ancienne du fait de la faible présence de composés à 2 et 3 cycles condensés (Kanzari, 2012 ; Asia, 2012).

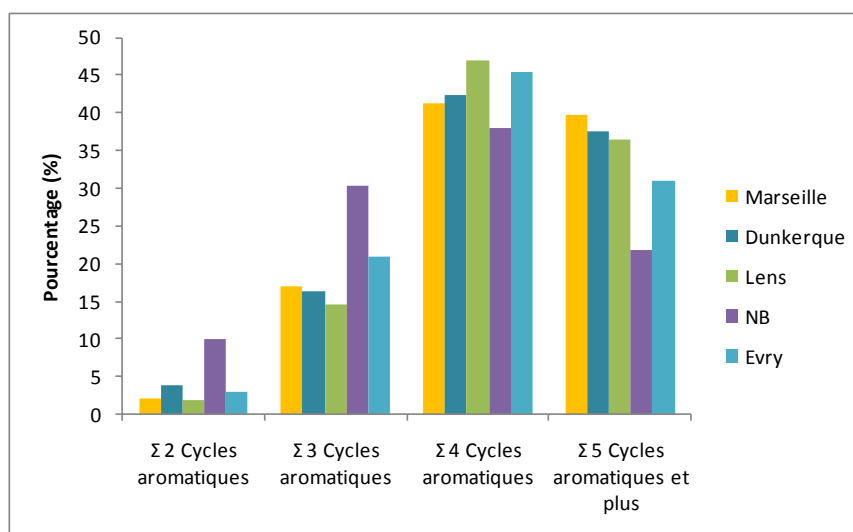


Figure 2-5 : Distribution des HAP (% de la somme des 16 HAP) dans les sédiments en fonction du nombre de cycles aromatiques.

3.5.1.2. Origine de la contamination en HAP

En s'inspirant des travaux de Budzinski *et al.*, (1997), Yunker *et al.*, (2002) et de Oros et Ross (2004), grâce à l'utilisation de rapports diagnostiques, il est possible de distinguer de l'origine pyrolytique de l'origine pétrogénique de la contamination en HAP (Tableau 2-9).

Tableau 2-9 : Indices caractéristiques des origines des HAP dans l'environnement

Rapports	Origine Pyrolytique	Origine mixte	Origine Pétrogénique
An/Σ178	> 0.1		<0.1
Phe/An	< 10		> 10
Fl/Σ202	> 0.5	0,4-0,5 Origine mixte ou combustion de produits fossiles liquides	<0.5
Fl/Py	> 1		< 1
BzA/Σ228	> 0.35	Origine mixte	<0.2
IndP/Σ276	> 0.5 (combustion bois, charbon)	0.2-0.5 (combustion de combustible fossiles liquide)	<0.2

Le rapport anthracène / (anthracène + phénanthrène ou An/Σ178) indique une origine pétrolière lorsque les valeurs sont inférieures à 0,1 tandis que des valeurs supérieures à 0,1 sont caractéristiques

d'une origine pyrolytique (Budzinski *et al.*, 1997 ; Bihari *et al.*, 2006 ; Sprovieri *et al.*, 2007 ; Darilmaz et Kucksezigin, 2007 ; Cardeliccio *et al.*, 2007 ; Perra *et al.*, 2011 ; Commendatore *et al.*, 2012). Pour tous les sédiments, les valeurs du rapport $\text{An}/\Sigma 178$ sont supérieures à 0,1, ce qui implique une origine vraisemblablement pyrolytique pour les HAP présents. Un rapport des concentrations du phénanthrène et de l'anthracène inférieur à 10 a été également constaté pour les cinq sédiments, ce qui confirme une origine pyrolytique. De même, les rapports $\text{BzA}/\Sigma 228$ et $\text{IndP}/\Sigma 276$ caractéristiques, utilisés pour distinguer la source des HAP mettent en évidence une origine pyrolytique des cinq sédiments. Au final, l'origine pyrolytique semble indiscutable pour les sédiments de canaux. Cette tendance est moins claire pour les sédiments marins et le sédiment de décantation des eaux d'autoroutes. En effet la valeur de l'indice fluoranthène/ (fluoranthène + pyrène) ($\text{Fl}/\Sigma 202$) est inférieure à 0,5 pour les sédiments cités précédemment, ce qui souligne généralement une origine pétrogénique (pétrole, fuel, charbon) (Budzinski *et al.*, 1997 ; Yunker *et al.*, 2002 ; Zaghdien *et al.*, 2007 ; Cardeliccio *et al.*, 2007 ; Darilmaz et Kucksezigin, 2007 ; Perra *et al.*, 2011 ; Commendatore *et al.*, 2012), sens d'un apport en hydrocarbure. De même, les rapports fluoranthène sur pyrène sont inférieurs à 1.

Tableau 2-10 : Détermination des origines des HAP pour les cinq sédiments étudiés.

Rapports	Origine Pyrolytique	Origine mixte	Origine Pétrogénique	Marseille	Dunkerque	Lens	NB	Evry
An/$\Sigma 178$	> 0.1		<0.1	0,27	0,4	0,2	0,25	0,46
Phe/An	< 10		> 10	2,76	1,49	4	3,01	1,16
Fl/$\Sigma 202$	> 0.5		<0.5	0,48	0,38	0,58	0,58	0,39
Fl/Py	> 1		< 1	0,94	0,62	1,35	1,38	0,64
BzA/$\Sigma 228$	> 0.35	mélange	<0.2	0,49	0,53	0,69	0,58	0,63
IndP/$\Sigma 276$	> 0.5 (combustion bois, charbon)	0.2-0.5 (combustion fioul)	<0.2	0,56	0,57	0,58	0,55	0,51

Les valeurs des rapports $\text{BzA}/\Sigma 228$, $\text{An}/\Sigma 178$, $\text{IndP}/\Sigma 276$ ont été portées en fonction de celles du rapport $\text{Fl}/\Sigma 202$ pour les sédiments étudiés (Figure 2-6). Ce type de représentation « 2D » est extrêmement efficace pour une mise en évidence graphique de l'origine des HAP au niveau d'un ensemble de prélèvements (Budzinski *et al.*, 1997 ; Trabelsi et Driss, 2005 ; Barakat *et al.*, 2011 ; Asia, 2012 ; Silva *et al.*, 2012). La représentation graphique des rapports $\text{BzA}/\Sigma 228$, $\text{An}/\Sigma 178$, $\text{IndP}/\Sigma 276$ et $\text{Fl}/\Sigma 202$ présente des résultats similaires sur l'origine des HAP pour les cinq sédiments.

En effet, que ce soit le rapport BzA/ Σ 228 ou An/ Σ 178 ou IndP/ Σ 276 en fonction Fl/ Σ 202, l'origine des HAP semble être dominée par des processus de combustion (origine pyrolytique). Ceci est majoritairement vrai dans le cas des sédiments de canaux. Pour ces derniers sédiments, cette origine pyrolytique résulte vraisemblablement des retombées atmosphériques (rejets industriels, trafic routier, feux de forêt, résidu de combustion de moteurs de bateaux de plaisance). De même, ce type de représentation nous a permis de regrouper les sédiments de Dunkerque et d'Evry qui sont comme précisés plus haut dominés par une origine pyrolytique avec des apports pétroliers. Pour le sédiment de Marseille, également dominé par une origine pyrolytique, il semblerait qu'une partie de la contamination soit également liée à une combustion de produit pétrolier, ce qui semblerait cohérent avec la zone de prélèvement (forme de radoub).

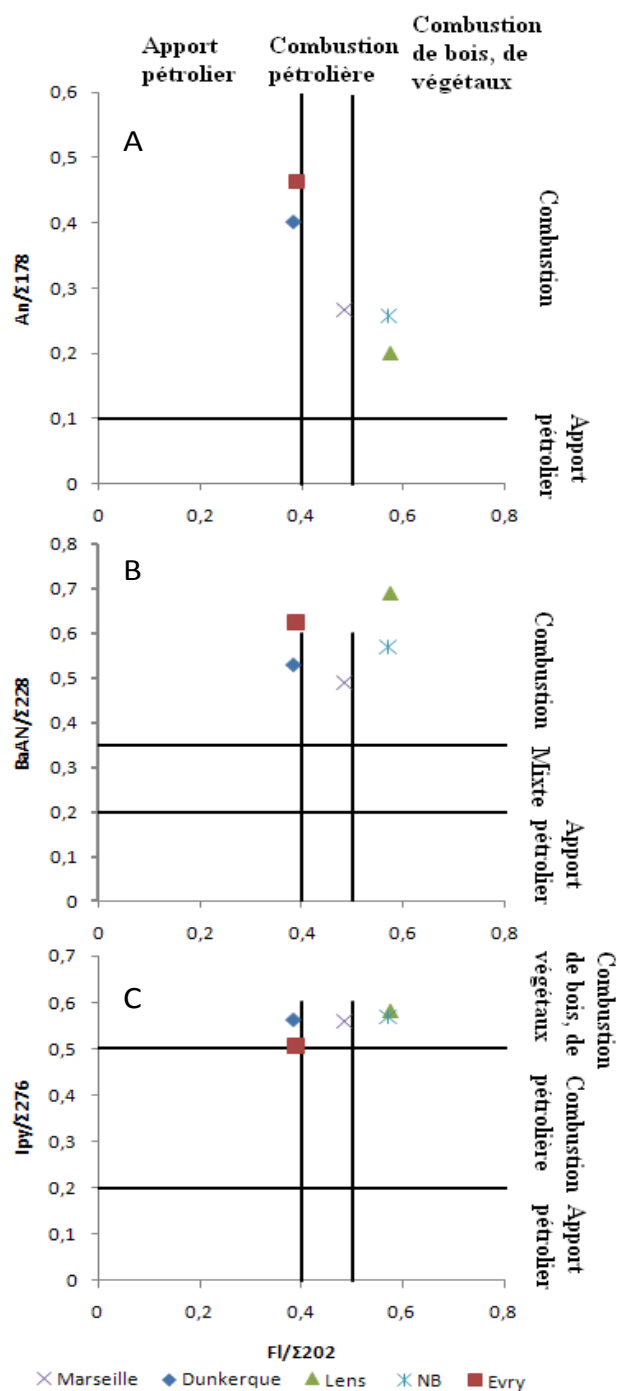


Figure 2-6 : Graphique représentant (A) l'anthracène/ $\Sigma 178$ ($An/\Sigma 178$), (B) le benz[a]anthracène/ $\Sigma 228$ ($BaAN/\Sigma 228$) et (C) l'Indeno[1,2,3,c,d]pyrène/(Indeno[1,2,3,c,d]pyrène + Benzo[ghi]perylène) ($Ipy/(Ipy + Bp)$) en fonction du ratio fluoranthène/(fluoranthène + pyrène) ($FI/\Sigma 202$).

Les indices présentés précédemment restent à titre indicatif. L'interprétation des ratios n'est pas directe et en général insuffisante pour une identification formelle des sources. C'est pour cela qu'il faut aussi une identification des zones de prélèvement au préalable pour affirmer et confirmer les différentes sources de HAP suivant l'industrialisation et l'urbanisation des différentes zones d'études.

3.5.2. Contamination en PCB

L'analyse des PCB a porté sur près de 76 congénères (PCB mix 1, 2 et 3, Laboratoire du Dr. Ehrenstorfer). Parmi les 76 PCB recherchés, de 23 à 36 PCB ont été identifiés, respectivement pour les sédiments d'Evry et Marseille. Les concentrations en PCB indicateurs exprimés en $\mu\text{g.kg}^{-1}$ poids sec dans les sédiments sont présentées dans le Tableau 2-11. Les PCB indicateurs correspondent à la somme des 7 PCB utilisés dans le cadre de la surveillance du milieu marin (PCB 28, 52, 101, 118, 138, 153 et 180).

Tableau 2-11 : Concentrations et écart-types (triplicat) en PCB (PCB indicateurs) dans les cinq sédiments étudiés ($\mu\text{g.kg}^{-1}$ p.s.).

	Marseille	Dunkerque	Lens	NB	Evry
PCB 28 ¹	54 ± 2	26 ± 1	33 ± 2	33 ± 4	15 ± 1
PCB 52 ²	303 ± 8	48 ± 7	57 ± 3	55 ± 8	9 ± 1
PCB 101 ³	630 ± 46	110 ± 2	92 ± 3	55 ± 5	11 ± 1
PCB 118 ⁴	521 ± 27	56 ± 7	57 ± 9	52 ± 6	8 ± 0
PCB 153 ⁵	1005 ± 39	120 ± 7	113 ± 13	45 ± 5	14 ± 1
PCB 138 ⁶	797 ± 38	100 ± 3	137 ± 8	55 ± 4	12 ± 1
PCB 180 ⁷	221 ± 10	81 ± 6	50 ± 5	21 ± 2	6 ± 0
Σ 7 PCB indicateurs	3530 ± 860	542 ± 12	540 ± 15	318 ± 28	75 ± 2

¹2,4,4'-Trichlorobiphenyle ; ²2,2',5,5'-Tetrachlorobiphenyle ; ³2,2',4,5,5'-Pentachlorobiphenyle ; ⁴2,3',4,4',5-Pentachlorobiphenyle ; ⁵2,2',4,4',5,5'-Hexachlorobiphenyle ; ⁶2,2',3,4,4',5'-Hexachlorobiphenyle ; ⁷2,2',3,4,4',5,5'-Heptachlorobiphenyle

Les concentrations en PCB varient de 75 à 3530 $\mu\text{g.kg}^{-1}$ respectivement pour les sédiments d'Evry et Marseille. Les sédiments de Dunkerque, Lens et NB présentent des concentrations similaires (Σ 7 PCB indicateurs) et intermédiaires. Seul le sédiment de Marseille présente des teneurs (Σ 7 PCB) supérieures aux seuils GEODE N1 et N2, respectivement de 0,5 et 1 mg.kg^{-1} . La limite fixée par N2 est identique à celle des limites fixées dans les installations de stockage de déchet inerte pour les PCB. Ainsi le sédiment de Marseille ne pourrait pas être accepté en Installation de Stockage de Déchets Inertes (ISDI). Comme présenté par la Figure 2-7, les profils de contamination varient d'un sédiment à l'autre. Le PCB 153 et le PCB 138 sont les plus abondants, respectivement pour les sédiments marins et de canaux. Les courbes polynomiales représentées dans la Figure 2-7 mettent en évidence des similitudes d'empreinte entre les sédiments marins et de canaux.

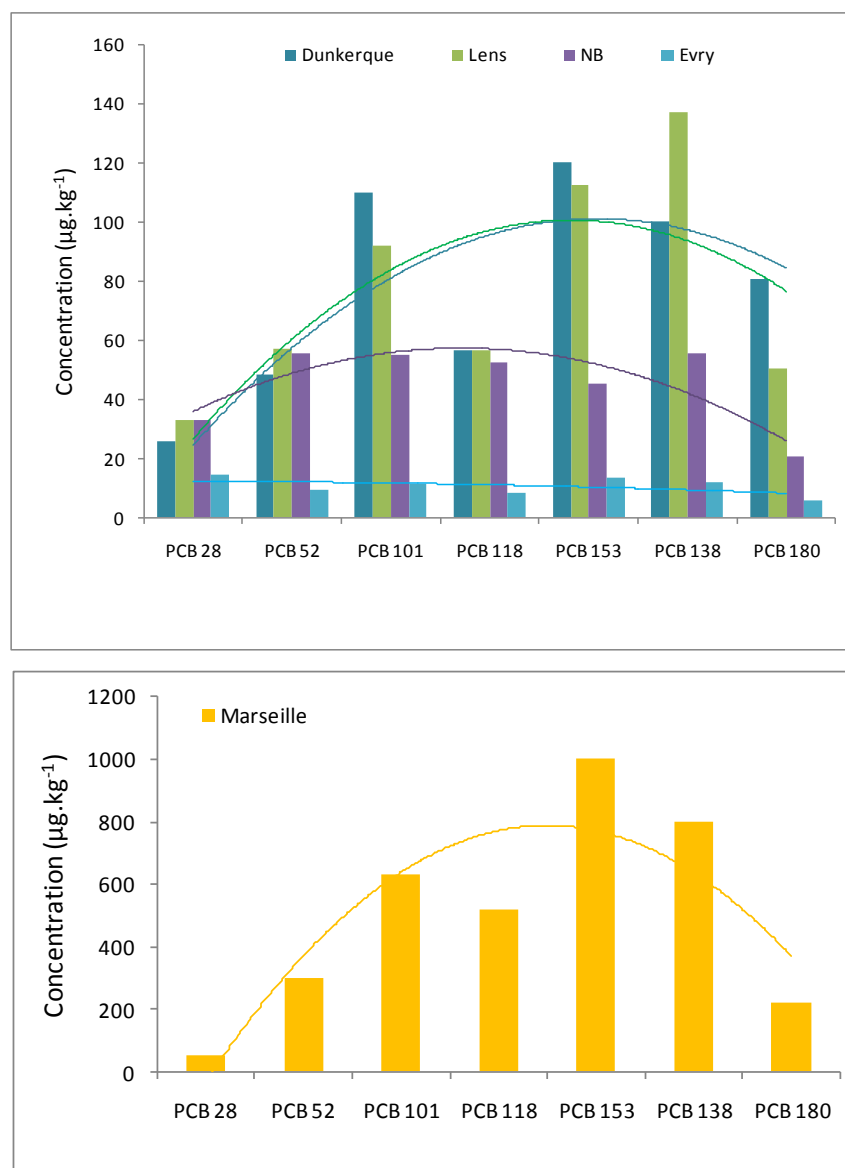


Figure 2-7 : Profil des concentrations en 7 PCB indicateurs dans les cinq sédiments étudiés

Les composés identifiés et quantifiés pour chaque sédiment sont présentés dans le Tableau 2-12.

Tableau 2-12 : Concentrations en PCB retrouvées parmi les 76 recherches dans les cinq sédiments. Les 7 congénères indicateurs sont indiqués en caractères gras ($\mu\text{g.kg}^{-1}$ p.s.).

PCB*	Marseille	Dunkerque	Lens	NB	Evry
PCB 16	2 ± 0	n.d.**	n.d.	n.d.	n.d.
PCB 17	2 ± 1	9 ± 1	20 ± 2	10 ± 2	n.d.
PCB 18	16 ± 1		n.d.	n.d.	n.d.
PCB 22	3 ± 1	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
PCB 28	54 ± 2	26 ± 1	33 ± 2	33 ± 4	15 ± 1
PCB 32	2 ± 1	12 ± 2	14 ± 1	5 ± 1	n.d.
PCB 41	22 ± 3	35 ± 3	79 ± 6	58 ± 3	15 ± 1
PCB 44	98 ± 10	n.d.	16 ± 2	n.d.	n.d.
PCB 47	125 ± 7	10 ± 2	27 ± 2	n.d.	1 ± 0
PCB 48	n.d.	32 ± 4	47 ± 2	52 ± 4	12 ± 3
PCB 52	303 ± 8	48 ± 7	57 ± 3	56 ± 8	9 ± 1
PCB 56	61 ± 4	3 ± 1	49 ± 5	n.d.	n.d.
PCB 60	97 ± 6	46 ± 4	78 ± 7	75 ± 3	9 ± 2
PCB 70	88 ± 5	45 ± 8	74 ± 7	85 ± 3	9 ± 2
PCB 71	52 ± 3	n.d.	12 ± 1	n.d.	n.d.
PCB 74	45 ± 2	n.d.	8 ± 1	n.d.	n.d.
PCB 82	10 ± 1	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
PCB 87	41 ± 1	13 ± 2	n.d.	18 ± 2	1 ± 0
PCB 95	51 ± 2,45	50 ± 5	45 ± 2	29 ± 3	12 ± 2
PCB 101	630 ± 46	110 ± 2	92 ± 3	55 ± 5	11 ± 1
PCB 110	79 ± 5	n.d.	n.d.	42 ± 3	n.d.
PCB 118	521 ± 27	56 ± 7	57 ± 9	53 ± 6	8 ± 0
PCB 132	8 ± 1	21 ± 2	23 ± 3	18 ± 2	4 ± 1
PCB 138	797 ± 38	100 ± 3	137 ± 8	55 ± 4	12 ± 1
PCB 141	20 ± 3	32 ± 3	31 ± 4	51 ± 3	5 ± 1
PCB 149	59 ± 2	73 ± 8	57 ± 7	78 ± 5	99 ± 1
PCB 153	1005 ± 39	120 ± 7	113 ± 13	45 ± 5	14 ± 1
PCB 170	37 ± 2	n.d.	45 ± 4	n.d.	n.d.
PCB 171	7 ± 1	n.d.	13 ± 2	n.d.	6 ± 2
PCB 174	80 ± 3	n.d.	19 ± 2	10 ± 1	1 ± 0
PCB 178	33 ± 2	30 ± 1	35 ± 3	20 ± 5	6 ± 2
PCB 179	13 ± 1	5 ± 1	10 ± 1	3 ± 1	1 ± 0
PCB 180	221 ± 10	81 ± 6	50 ± 5	21 ± 2	6 ± 0
PCB 183	72 ± 4	23 ± 5	46 ± 5	14 ± 1	5 ± 1
PCB 187	65 ± 4	14 ± 2	22 ± 3	11 ± 1	1 ± 0
PCB 201	91 ± 6	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
PCB 203	95 ± 7	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.

*La nomenclature des PCB analysés est présentée en Annexe II.

** n.d. pour non détecté

La contamination en PCB est largement dominée par les congénères à 5 et 7 chlores comme présentés dans la Figure 2-8.

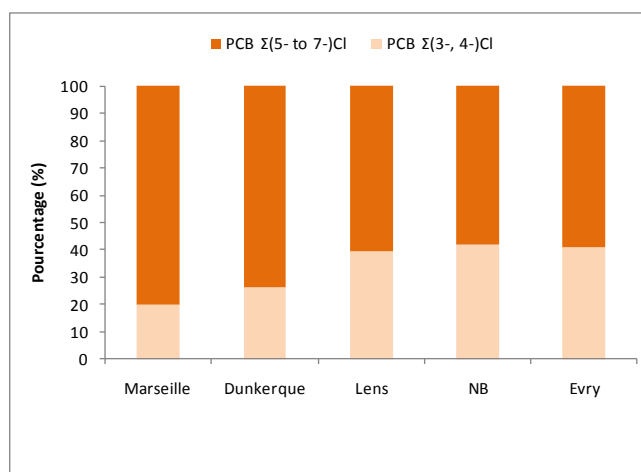


Figure 2-8 : Distribution des PCB (% de la somme des PCB identifiés) dans les sédiments en fonction du nombre de chlores (de 3 à 4 et de 5 à 7 chlores).

Plus de 25% de la contamination en PCB dans les sédiments marins contre 35% pour les sédiments de canaux et de bassin de décantation est représentée par les composés à hauts poids moléculaires (5 et 7 chlores). L'origine de la contamination en PCB n'est pas discutée puisque leur présence est liée indiscutablement aux activités anthropiques.

3.5.3. Contamination en HCT

3.5.3.1. Niveau de contamination

Les méthodes d'extraction et de quantification des hydrocarbures totaux et des fractions sont présentées dans l'Annexe II. Les teneurs totales et selon les fractions $>C_{10}-C_{16}$ à $>C_{34}-C_{40}$ sont présentées dans le Tableau 2-13.

Tableau 2-13 : Teneur en hydrocarbures totaux ($C_{10}-C_{40}$) et selon les fractions $>C_{10}-C_{16}$, $>C_{16}-C_{22}$, $>C_{22}-C_{28}$, $>C_{28}-C_{34}$ et $>C_{34}-C_{40}$.

Teneurs (mg.kg ⁻¹)	Marseille	Dunkerque	Lens	NB	Evry
HCT ($C_{10}-C_{40}$)	5343 ± 395	3169 ± 119	9580 ± 21	6312 ± 327	4596 ± 317
$>C_{10}-C_{16}$	2156 ± 301	1555 ± 520	262 ± 31	1564 ± 350	1248 ± 303
$>C_{16}-C_{22}$	989 ± 133	512 ± 54	552 ± 10	481 ± 81	506 ± 124
$>C_{22}-C_{28}$	881 ± 56	710 ± 380	1632 ± 55	1093 ± 225	1321 v 262
$>C_{28}-C_{34}$	1075 ± 136	275 ± 80	2991 ± 123	1418 ± 163	996 ± 155
$>C_{34}-C_{40}$	240 ± 72	115 ± 57	4142 ± 89	1757 ± 85	524 ± 170

Les teneurs en hydrocarbures totaux (HCT) sont comprises entre 3 169 et 9 580 mg.kg⁻¹, respectivement pour les sédiments d'Evry et de Lens. Les concentrations en HCT sont très élevées si l'on compare avec le seuil réglementaire de l'arrêté du 28/10/10 (limite à 500 mg.kg⁻¹). La concentration en HCT excède le niveau réglementaire d'un facteur de 11, 6, 19, 13 et 9, respectivement pour les sédiments de Marseille, Dunkerque, Lens, NB et Evry. Le GEODE ne présente aucune valeur pour les seuils fluviaux et marins. Les teneurs en 16 HAP représentent seulement 0,78, 0,27, 0,54, 0,56 et 0,06% de la teneur en HCT, respectivement pour les sédiments de Marseille, Dunkerque, Lens, NB et Evry. A partir de ces analyses, il a pu être mis en évidence des empreintes de contaminations différentes selon les sites de prélèvements (Figure 2-9) et qui regroupent les ports.

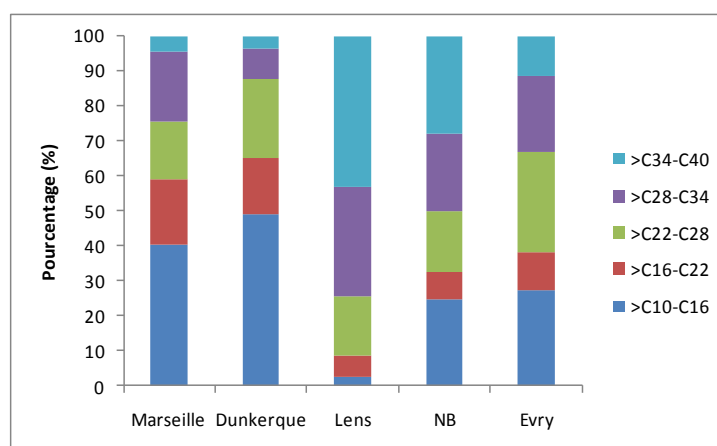


Figure 2-9 : Représentation des différentes fractions >C₁₀-C₁₆, >C₁₆-C₂₂, >C₂₂-C₂₈, >C₂₈-C₃₄ et >C₃₄-C₄₀ sur le total de contamination en hydrocarbure (C₁₀-C₄₀).

Les composés compris entre C₁₀ et C₁₆ semblent être prédominants dans la fraction C₁₀-C₄₀ pour les sédiments marins. Pour les sédiments fluviaux, la fraction majoritaire serait les composés à hauts poids moléculaires (>C₃₄-C₄₀). Pour le sédiment d'Evry, les fractions >C₁₀-C₁₆ et >C₃₄-C₄₀ seraient majoritaires.

Les pétroles sont des mélanges très complexes de composés hydrocarbonés et non hydrocarbonés. Ils renferment plus de 20 000 structures différentes et présentent des compositions chimiques variables (Tissot et Welte, 1984). Les hydrocarbures sont composés majoritairement de composés saturés et aromatiques. Les autres constituants sont principalement des composés azotés, soufrés, oxygénés. Afin de déterminer la composition des hydrocarbures et de déterminer leur origine, les hydrocarbures ont été fractionnés par chromatographie d'adsorption sur colonne mixte silice/alumine par élution d'une série de solvants ou de mélange de solvants de polarités croissant, en trois fractions : F1

(hydrocarbures saturés), F2 (hydrocarbures aromatiques), F3 (composés polaires) (Le Dréau, 1996). Les essais ont été réalisés sur la matière organique extractible (MOE). Par rapport aux hydrocarbures totaux, la MOE présente des composés polaires (F3) qui ne sont pas analysés en chromatographie gazeuse à ionisation de flamme. Le mode opératoire est présenté en Annexe II. Les résultats des cinq sédiments sont présentés dans la Figure 2-10.

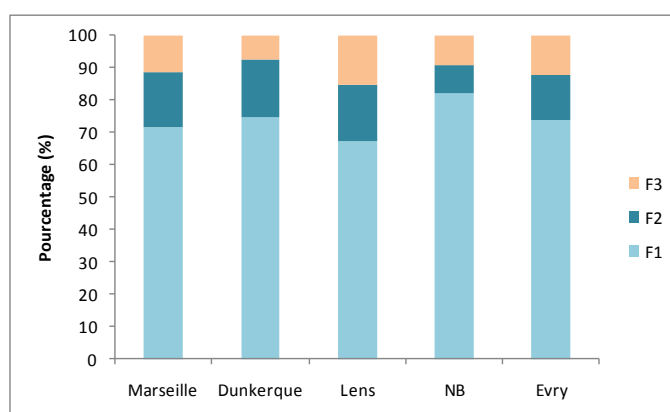


Figure 2-10 : Fractionnement de la matière organique extractible pour les cinq sédiments étudiés.

Pour l'ensemble des sédiments, la MOE des cinq sédiments serait constituée à 85% par les hydrocarbures saturés et aromatiques, dont plus de 65 % seraient des hydrocarbures saturés. Ces résultats sont en accord avec ceux de Tissot et Welte (1984). L'analyse de la fraction F1 en chromatographie phase gazeuse (CPG) a mis en évidence la présence d'un massif complexe non résolu appelé « unresolved complex mixture » (UCM). Ces UCM sont le résultat de très nombreuses coélutions et traduisent l'extrême complexité de la composition des hydrocarbures sédimentaires. La présence de ces hydrocarbures détectés, mais non résolus est à l'origine d'un massif ou d'une enveloppe dont l'aire est délimitée dans sa partie inférieure par la ligne de base et dans sa partie supérieure par la courbe définissant la ligne de base des pics non résolus (Figure 2-11). L'UCM pour les sédiments étudiés est compris entre le C_{16} et le C_{33} .

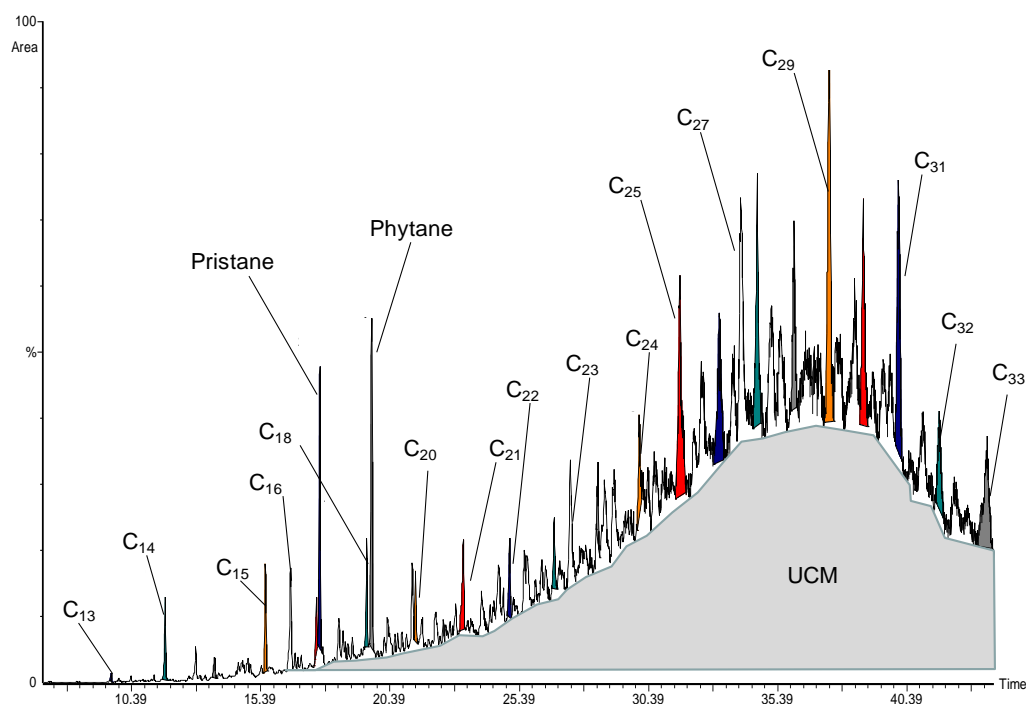


Figure 2-11 : Chromatogramme de fraction F1 du sédiment de Lens.

L'absence ou la présence d'un UCM permet la différenciation entre échantillons d'origine biologique et échantillons d'origine pétrolière. En effet, les chromatogrammes de la fraction hydrocarbure extraite des sédiments qui ne présentent pas d'UCM sont caractéristiques d'une origine biologique, tandis que la présence d'un UCM important traduit une origine pétrolière (Wang *et al.*, 1999 ; Jeanneau, 2007 ; Commendatore *et al.*, 2012). Certains auteurs se servent de la taille (et de la position) de l'UCM pour différencier les différentes origines pétrolières (activité pétrochimique, déversement, vidange domestique) (Colombo *et al.*, 1989 ; Silva *et al.*, 2012). Outre sa taille, la forme de l'UCM peut constituer un indicateur intéressant. Ainsi, un chromatogramme présentant un UCM bimodal serait la conséquence de la présence de deux fractions d'hydrocarbures différentes comme présentée par la Figure 2-12 pour le sédiment de Dunkerque.

Nous avons aussi remarqué la présence marquée de composés isoprénoïdes comme le pristane (Pr) et le phytane (Phy) dans les chromatogrammes des fractions aliphatiques pour les cinq sédiments (chromatogrammes non représentés pour les sédiments de Marseille, d'Evry et de NB). Ces deux composés sont des indicateurs de la présence de produits pétroliers et sont utilisés aussi pour évaluer l'avancement de la dégradation de résidus pétroliers dans les sédiments (Wu *et al.*, 2001 ; Zhu *et al.*, 2005 ; Wang *et al.*, 2011).

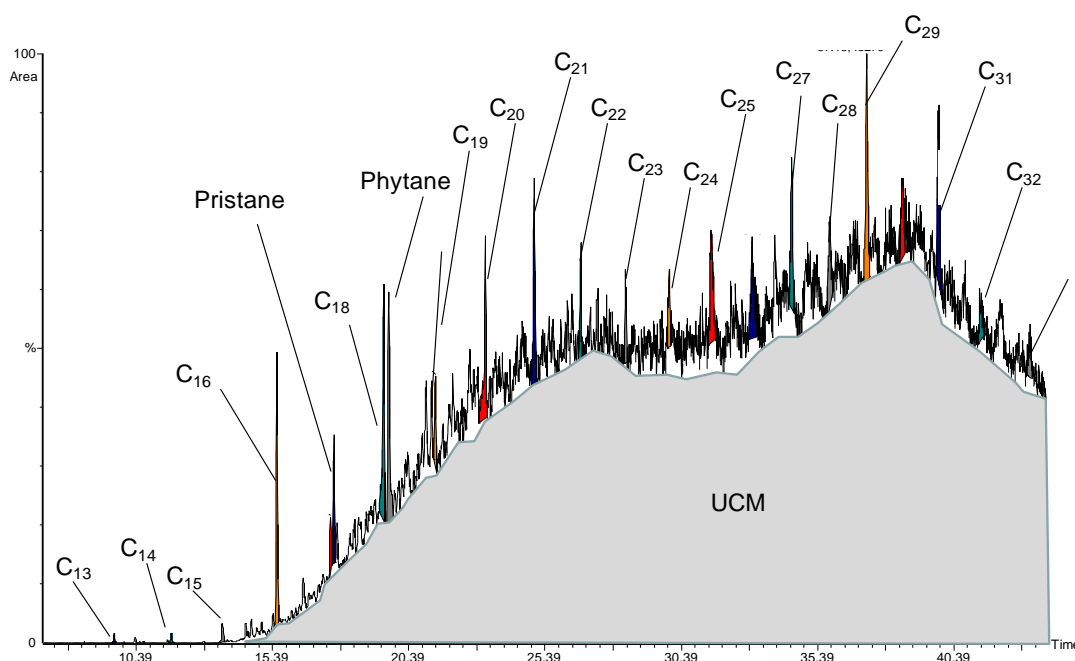


Figure 2-12 : Chromatogramme de fraction F1 du sédiment de Dunkerque.

3.5.3.2. Origine de la contamination en HCT

Les hydrocarbures sont présents de façon ubiquiste dans les sédiments. Leurs origines multiples sont soit naturelles soit anthropiques. La caractérisation des sources d'hydrocarbures dans les sédiments récents est complexe et de nombreux critères ont été mis en œuvre, en utilisant généralement des rapports d'abondances moléculaires spécifiques. Du fait de cette complexité, on est toujours amené à travailler sur des fractions simplifiées d'hydrocarbures, principalement la fraction saturée et la fraction aromatique. Plusieurs indices sont utilisés pour déterminer l'origine de la contamination en hydrocarbures. Les différents indices, construits à partir de la distribution des *n*-alcanes et des alcanes ramifiés (Pr et Ph), ainsi que la signification de leurs valeurs, sont présentés dans le Tableau 2-14.

En fonction des indices, les conclusions divergent. Les hydrocarbures sédimentaires semblent être la résultante d'une contamination mixte pétrolière (UCM/R, *n*C17/pr, *n*C18/ph) et également biogène d'origine terrestre. Ceci est tout à fait normal vu que l'ensemble des stations étudiées est soit continental soit du littoral et directement sous l'effet des hydrocarbures terrigènes avec notamment les cires cuticulaires des plantes supérieures qui (*n*-alcanes impairs à longue chaîne carbonée) qui font

évoluer les indices caractéristiques TAR (Terrigenous-Aquatic Ratio), CPI (Carbon Preference Index), HCPI (High Carbon Preference Index), nC29/nC17.

Tableau 2-14 : Paramètres et résultats relatifs aux alcanes linéaires et ramifiés caractérisant les différentes origines des cinq sédiments étudiés.

Indices	Origines			Sédiments étudiés				
	Pétrolière	Biogène marine	Biogène terrestre	Marseille	Dunkerque	Lens	NB	Evry
UCM/R	>2		<0,01	8,6	7,4	6,3	7,6	3,6
CPI	≈ 1		>1	1,7	1,6	1,8	6,1	3,2
LCPI	≈ 1	>1	>1	0,7	0,3	0,4	0,9	0,5
HCPI			>1	1,6	1,3	1,7	3,5	2,7
Σ n-alcanes/nC16	≈ 15		<50	29	11	28	14	29
NAR	≈ 0	≈ 1	≈ 1	0,2	0,1	0,2	0,6	0,4
TAR		faible	élevé	5,4	4,8	13,1	2,7	25,1
nC29/nC17	<1	<1	>1	6,1	6,7	16,7	1,7	23,3
n17/Prystane	>1	≈ 1	≈ 1	1,2	2,4	4,6	4,5	3,7
nC18/Phytane	>1	≈ 1	≈ 1	1	1,6	33,7	10,6	9,9

Conclusion

Les sédiments sélectionnés correspondent parfaitement aux critères fixés précédemment. Le Tableau 2-15 récapitule les différentes propriétés physiques des matrices solides et les niveaux de contaminations des cinq sédiments en HAP, PCB et en HCT.

Tableau 2-15 : Bilan des caractéristiques physico-chimiques des sédiments étudiés.

Caractéristiques physico-chimiques		Unité	Marseille	Dunk	Lens	NB	Evry
Carbone organique	HA1	%	0,007	0,003	0,669	0,371	0,067
	FA	%	0,028	0,015	0,269	0,096	0,057
	HON	%	0,004	0,01	0,512	0,145	0,109
	Hy	%	0,046	0,09	0,715	0,289	0,189
	MOC	%	0,223	0,061	0,664	0,352	<0,001
	MOA	%	4,62	2,672	11,071	9,357	2,8479
Carbone inorganique (Calcite, Dolomite, Aragonite,...)		%	4,58	3,37	1,33	3,55	0,57
Minéraux (Argiles, silicates, sulfures, ...)		%	90,5	93,78	84,78	85,84	96,16
Textures		/	LSA	LSA	LAS	LAS	S
pH		/	8,3	8,29	7,19	7,82	7,71
Σ 16 HAP (US-EPA)		µg.kg ⁻¹	41634± 755	8651 ± 441	51899 ± 857	35952 ± 309	2795 ± 299
Σ 7 PCB indicateurs		µg.kg ⁻¹	3530 ± 86	542 ± 12	540 ± 5	318 ± 28	75 ± 2
HCT (C10-C40)		mg.kg ⁻¹	5343 ± 395	3169 ± 119	9580 ± 21	6312 ± 327	4596 ± 317

Chapitre III

Simulation de vieillissement en laboratoire et suivi des teneurs en contaminants au cours du temps

Table des matières du Chapitre III

Introduction	122
1. Etude bibliographique sur le vieillissement des sédiments	123
2. Protocole expérimental mis en œuvre	126
2.1. Définition des régimes hydriques	126
2.2. Dispositif expérimental	126
2.2.1. Régime saturé	126
2.2.2. Régime à la capacité de rétention	127
2.2.2.1. Définition et protocole pour la détermination de la capacité de rétention	127
2.2.2.2. Détermination de la capacité de rétention pour les cinq sédiments	128
2.2.2.3. Mise en place des sédiments pour le vieillissement entre 40 et 60% de la CR	129
2.3. Contrôle de la teneur massique en eau dans les dispositifs de vieillissement	130
2.4. Synthèse	130
3. Evolution des teneurs en composés selon les conditions de stockage des sédiments de dragage	131
3.1. Evolution en condition aérobie	131
3.1.1. Suivi des paramètres physico-chimiques	133
3.1.1.1. Evolution du pH	133
3.1.1.2. Evolution du potentiel oxydoréduction-	133
3.1.1.3. Evolution de la conductivité	134
3.1.2. Evolution des teneurs en contaminants	135
3.1.2.1. Cas des HAP	135
3.1.2.2. Cas des PCB	142
3.1.2.3. Cas des HCT	145
3.1.3. Synthèse	150
3.2. Evolution en condition anoxique	151
Conclusion	152

Introduction

Cette partie de l'étude a consisté à recréer en laboratoire les conditions auxquelles les dépôts de sédiment sont soumis au cours du temps, par l'application de protocoles de vieillissement et de suivi de l'évolution des teneurs en contaminants. Le paramètre que nous avons fait varier au niveau des sédiments est leur « régime hydrique » qui correspond en fait à la façon dont les sédiments sont drainés et donc à leur teneur en eau. Nous avons utilisé deux régimes hydriques, à savoir saturé et capacité de rétention (voir § 3.1).

Le régime hydrique influence potentiellement le comportement des contaminants organiques dans les sédiments notamment par l'imposition des conditions d'oxydoréduction. Par exemple, un régime correspondant à 40 % de la capacité de rétention correspond à des conditions oxydiques alors qu'un régime saturé induit une anoxie des sédiments. Pour ce second régime, l'anoxie imposée réduit considérablement la vitesse de dégradation des hydrocarbures et des HAP (Quantin et al, *et al.*, 2005). Par contre, pour les PCB, une alternance de phases anaérobie (déchloration réductive des liaisons C-Cl remplacées par C-H) et aérobie (oxydation des liaisons C-H formées) est favorable à une lente dissipation. Par analogie aux études réalisées sur des sols, la variation de l'humidité dans l'eau serait responsable d'une augmentation de la sorption de composés organiques faiblement polaires (Lennartz et Louchard, 2007).

Par ailleurs, le protocole de maturation ne se base pas sur l'optimisation des paramètres pour la dégradation ou l'émission des contaminants organiques, mais sur la possibilité d'obtenir des données aboutissant à la prédiction du comportement des contaminants organiques dans une matrice sédimentaire. Ceci ayant comme objectif de mieux évaluer les risques non seulement pour un scénario de stockage, mais également pour un scénario de valorisation matière. En dépôt, les sédiments évoluent (vieillissent) selon les conditions climatiques extérieures. Dans le cadre de cette étude, toutes les conditions seront fixées et constantes, sauf le régime hydrique. Les matériaux vieillis seront évalués dans les Chapitres IV, V et VI.

1. Etude bibliographique sur le vieillissement des sédiments

Les essais de vieillissement ont pour but premier de faire évoluer un matériau dans des conditions contrôlées, idéalement les plus proches possible des conditions naturelles. La maturation des sédiments à long terme est comparable à l'idée d'atténuation naturelle. Il s'agit d'observer un phénomène qui conduit à la diminution de la concentration d'un contaminant au niveau de sa source. Les mécanismes impliqués dans l'atténuation naturelle sont ceux qui contrôlent naturellement le devenir des contaminants dans les sols et sédiments : la dispersion, la dilution, la volatilisation, la dégradation biotique ou abiotique, la sorption, etc.

Dans la littérature, il est difficile de trouver des essais de vieillissement de sédiments avec suivi des concentrations en contaminants organiques d'une durée supérieure à l'année pour des essais en laboratoire. Le Tableau 3-1 présente quelques études qui ont été réalisées pour approcher le devenir de contaminants à moyen/long terme, principalement dans le cadre d'un suivi des contaminants inorganiques.

Tableau 3-1 : Etude bibliographique pour la mise en place d'un essai de vieillissement. Présentation de quelques études ayant fait vieillir des sédiments et des sols.

Objectifs de l'étude	Contenant	Régimes hydriques imposés	Durée de l'essai	Référence
Influence de l'oxydation des sédiments sur les cinétiques de relargage des métaux dans les sédiments	Contenant en polyéthylène 300 ml	Simulation d'une précipitation	4 mois	Cappuyns et al., 2004
Evaluation de la biodégradation du Fuel n°2 dans des conditions anaérobique	Boite de culture de 165 ml	Saturée	16 mois	Boopathy, 2003
Evaluation de la biodégradation du nonylphénol monoéthoxylate et du nonylphenol (NP) en anaérobie dans des sédiments	Bouteille de 165 ml contenant 1g de sédiment	Saturée	70 jours	Chang et al., 2004

Objectifs de l'étude	Contenant	Régimes hydriques imposés	Durée de l'essai	Référence
Influence du régime hydrique sur la teneur en métaux dans les eaux porales de sédiments contaminés	Récipient en PEHD* de 32 x 24 x 20 cm, percé en l'embase pour drainer les eaux	Ennoiement permanent, sol émergé pour de courte durée, sol inondé sur de courte durée, alternance sol ennoyé/ sol émergé (régime des marées) et sol jamais inondé	96 jours	Du Laing et al., 2007
Evaluation de l'influence de la végétation sur la dégradation des HAP pour des sédiments dragués	Casier de 2,4 m ³	Condition climatique de la région (essai réalisé sur site)	3 ans	Smith et al., 2008
Influence des alternances de régimes hydriques pour des sols sur les concentrations en Cd, Cu et Zn	Pot en PEHD de 1 litre (9 cm de diamètre pour 19 cm de hauteur).	Régime oxydant / Régime à la capacité au champ (CAC) / Régime saturé :	7 semaines	Tack et al., 2006
Le caractère lixiviable de quelques métaux contenus dans des sédiments fluviaux	Cylindre de 3,5 litres en PTFE**	Maintenue à la capacité au champ	12 semaines	Stephens et al., 2000
Influence du stockage à terre des sédiments sur l'émission des métaux	Pots en HDPE de 1 litre	Alternance de cycles humectation séchage / Sédiment maintenu à 20% et à 80 % de la CAC	Quelques semaines	Vansimaey, 2011
Effet du régime hydrique sur la redistribution des métaux dans des rizières	Pots en plastique de 3 litres	A 75% de la CAC, à la CAC et ennoyé	150 jours	Zheng et Zhang, 2011

*Polyéthylène Haute Densité

**Polytétrafluoroéthylène

Dans la littérature, les travaux reposant sur des cycles d'humectation/séchage sont souvent réalisés en prenant la valeur d'humidité correspondant à la capacité au champ (CAC) (Stephens *et al.*, 2000 ; Tack *et al.*, 2006 ; Vansimaey, 2011 ; Zheng *et al.*, 2011). Nous appelons teneur en eau à la capacité au champ, ou « capacité au champ » (CAC), la teneur en eau d'un matériau ressuyé (drainé) après avoir été fortement humidifié, en l'absence de toute évapotranspiration. C'est donc la teneur en eau pour laquelle les forces capillaires compensent exactement la force gravitaire. La capacité au champ définit des teneurs en eau permettant une activité biologique élevée (système triphasique : sol-eau-gaz) (Calvet, 2005). De plus, le groupe belge ENVISAN²⁵ (spécialisé dans dépollution et la valorisation des sédiments) a mis en place (en interne) un protocole de vieillissement afin d'évaluer le

²⁵ ENVISAN, filiale environnement de Jan De Nul Group, est spécialisée dans la dépollution et la valorisation des sites, sols et sédiments contaminés et dans le traitement des déchets spéciaux.

potentiel de dégradation des polluants organiques dans les sédiments contaminés. Ce protocole utilise des casiers en plastique pour des sédiments maintenus à 60% de la CAC. Cette valeur permet de maintenir une quantité suffisante en eau pour développer l'activité microbienne, mais également favoriser l'oxydation des sédiments. Il est possible que les essais mis en place en interne chez ENVISAN soient issus de la procédure OCDE 307²⁶. En effet, cette méthode décrit la mise en place d'un essai pour évaluer le potentiel de transformation aérobie et anaérobie de substances chimiques dans le sol. Selon l'OCDE 307, pour les essais en aérobie, le sol ne doit être ni trop humide, ni trop sec pour que l'aération et la nutrition de la microflore pédologique demeurent adéquates. Les teneurs en eau recommandées pour une croissance optimale des micro-organismes sont comprises entre 40 et 60 % de la capacité de rétention.

Pour ce qui est du contenant, les volumes et les matériaux fluctuent d'une étude à l'autre. Les volumes varient de quelques centaines de millilitres au casier de 2,4 m³ (Boopathy *et al.*, 2003 ; Smith et Banks, 2008). Les durées d'exposition fluctuent de quelques dizaines de jours à plusieurs années pour des études sur site (Chang *et al.*, 2004 ; Smith et Banks, 2008).

²⁶ Lignes directrices de l'OCDE pour les essais de produits chimiques - transformation aérobie et anaérobie dans le sol.

2. Protocole expérimental mis en œuvre

2.1. Définition des régimes hydriques

Selon une enquête auprès de plusieurs gestionnaires de sédiment et selon un scénario de valorisation en remblaiement, les régimes hydriques les plus pertinents sont les régimes à la capacité au champ et saturés. En effet, les couches de surface de sédiment sont drainées et soumises à une alternance d'humectation et de séchage que ce soit pour dans des conditions de stockage ou dans le cadre d'une valorisation matière. Les couches de sédiment plus profondes sont plus lentement drainées et peuvent être envoyées de par la présence d'une nappe phréatique ou de par la présence d'eau liée aux conditions de stockage. Il apparaît ainsi que les couches de sédiment en profondeur du stockage sont plus longuement exposées à un régime hydrique saturé. En tenant compte de la littérature, nous optons pour un vieillissement des sédiments entre 40 et 60 % de la capacité de rétention d'une part et d'autre part pour un vieillissement en condition saturante. Le choix de la valeur de 40-60 % de la capacité de rétention fait référence aux préconisations de l'OCDE 307.

2.2. Dispositif expérimental

Les sédiments vont être vieillis selon deux régimes hydriques ; un régime saturé et un régime entre 40 et 60% de la capacité de rétention. Les dispositifs expérimentaux sont présentés dans les paragraphes suivants.

2.2.1. Régime saturé

Les essais de vieillissement en condition saturante ont été réalisés pour les sédiments de Marseille, Canal de Lens et Nimy Blaton. Les quantités disponibles pour les sédiments de Dunkerque et d'Evry ne permettent pas de réaliser le vieillissement en condition saturante. Les sédiments de Marseille, Lens et Nimy Blaton ont donc été répartis dans des pots en verre de 4 L. Une couche d'eau superficielle de 2 cm a été maintenue à la surface des sédiments pendant toute l'expérimentation, laquelle a duré 12 mois. Le stockage a été réalisé dans une pièce obscure. La Figure 3-1 illustre le dispositif.



Figure 3-1 : Photographie des sédiments en condition saturée, mise en pot en verre de 4 litres (A) et du lieu de stockage (B).

2.2.2. Régime à la capacité de rétention

Les essais de maturation en condition aérobie seront effectués entre 40 et 60% de la capacité de rétention des sédiments sur une période de 18 mois.

2.2.2.1. Définition et protocole pour la détermination de la capacité de rétention

Dans la suite du document, nous ne parlerons plus de capacité au champ, mais de capacité de rétention (CR). Ainsi, de façon plus rigoureuse, on définit :

- la capacité au champ, qui est la quantité d'eau qui peut être emmagasinée en s'opposant à la gravité par un sol naturel, 2 jours après une longue période de pluies ou après une irrigation suffisante. Elle est déterminée in situ dans des sols intacts. Cette mesure n'est donc pas applicable aux échantillons de sol remués étudiés en laboratoire ;
- la capacité de rétention d'eau, qui est déterminée en laboratoire sur un sol intact et un sol remué. Pour ce faire on sature en eau une colonne de sol par capillarité. Elle est particulièrement utile pour les sols remués et peut être jusqu'à 30 pour cent supérieure à la capacité au champ. Il est aussi plus facile de mesurer expérimentalement la capacité de rétention d'eau que d'obtenir des valeurs fiables pour la capacité au champ.

L'expérience réalisée ici concerne des échantillons homogènes non structurés, une teneur en eau volumique ne peut donc être prise comme référence. La teneur en eau massique correspondant à la

capacité de rétention du matériau a donc été déterminée. Pour cela, le matériau initialement saturé en eau a été placé dans des colonnes en verre puis laissé en drainage libre pendant 48 heures (Figure 3-2) (OCDE 307 ; Tack *et al.*, 2006). La teneur massique en eau obtenue par cette méthode est prise comme référence pour calculer les teneurs en eau à atteindre lors des phases de séchage pour la mise en place de l'essai, soit entre 40 et 60% de la capacité de rétention.

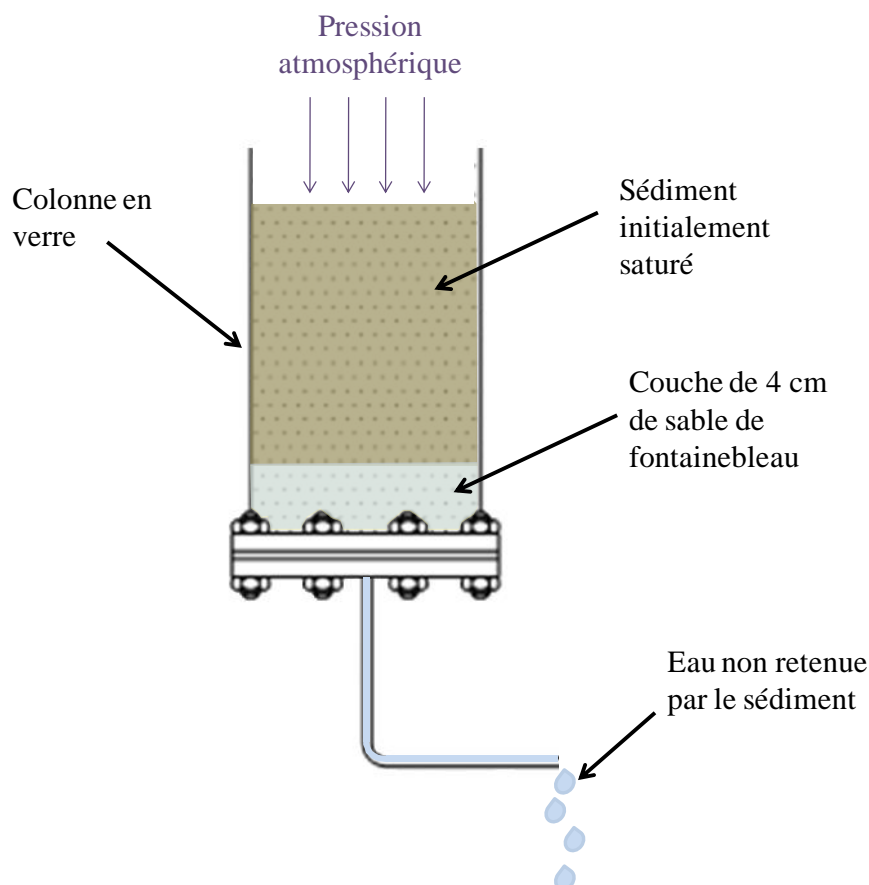


Figure 3-2 : Dispositif utilisé pour la mesure de la capacité de rétention des sédiments étudiés.

2.2.2.2. Détermination de la capacité de rétention pour les cinq sédiments

La capacité de rétention est exprimée en teneur massique en eau comme suit :

$$\omega = \left(\frac{m_h - m_s}{m_s} \right) \cdot 100 \quad \text{Equation 3-1}$$

avec ω la teneur en eau massique (%), m_h (g) et m_s (g), la masse de sédiment humide et sèche, respectivement.

La détermination de la CR a été effectuée sur les cinq sédiments étudiés, suivant la méthode exposée précédemment. Les résultats des essais sont présentés dans le Tableau 3-2. Les essais ont été réalisés en triplicat.

Tableau 3-2 : Détermination de la CR (%) et des valeurs hautes et basses pour les essais de vieillissement des cinq sédiments

	Lens	NB	Dunkerque	Marseille	Evry
CR	53 ± 6	46 ± 5	40 ± 3	38 ± 3	31 ± 2
Fourchette basse (40% de la CR)	21	18	16	15	12
Fourchette haute (60% de la CR)	32	28	24	23	19

Les sédiments de canaux (Lens et NB) présentent les CR les plus élevées, suivies par les sédiments marins puis le sédiment issu d'un bassin de décantation des autoroutes (Evry). Les valeurs semblent être cohérentes au regard des teneurs en MO (Tableau 2-15) et de la granulométrie des différents sédiments. Les sédiments des canaux présentent des taux de fractions fines, des teneurs en MO et des CR élevées. A l'inverse, le sédiment d'Evry, avec des taux de MO compris entre les deux sédiments marins et une distribution granulométrique dominée par la fraction sableuse, présente la plus basse capacité de rétention. La détermination de la CR nous a ainsi permis de définir les teneurs en eau (fourchettes basses et hautes, Tableau 3-2) pour les essais de maturation en condition oxydante.

2.2.2.3. Mise en place des sédiments pour le vieillissement entre 40 et 60% de la CR

Après avoir calculé les capacités de rétention, les cinq sédiments ont été placés dans des cuves en inox de 50 litres à l'abri de la lumière et à température ambiante ($20 \pm 3^\circ\text{C}$) (cf. Figure 3-3). Les cuves en inox ont été à $\frac{3}{4}$ rempli par les sédiments saturés. La teneur massique en eau des sédiments est suivie jusqu'à l'obtention des 60 % de la CR désirée.



Figure 3-3 : Photographie du dispositif expérimental de vieillissement mis en place pour les sédiments soumis au régime hydrique entre 40 et 60% de la CR.

2.3. Contrôle de la teneur massique en eau dans les dispositifs de vieillissement

Trente grammes de sédiment humide ont été prélevés toutes les deux semaines afin de déterminer la teneur massique en eau. Dans le cas où la teneur est proche ou plus faible que la teneur en eau minimale requise pour l'essai (Tableau 3-2), une quantité d'eau a été rajoutée à l'aide d'un pulvérisateur afin de maintenir les sédiments dans les conditions prédéfinies. Connaissant la masse sèche des sédiments initialement placés dans les dispositifs ainsi que les teneurs en eau sur les échantillons prélevés aux différents temps, il a été ainsi possible de déduire la quantité d'eau à ajouter pour atteindre la limite haute fixée.

2.4. Synthèse

A ce jour il n'existe pas de protocole de référence pour l'étude de l'évolution des concentrations en contaminants sur des matériaux de type sédiment. Par ailleurs, peu d'étude a été réalisée sur des périodes supérieures à l'année. En considérant les objectifs de la thèse et les différents protocoles de la littérature, les essais ont été réalisés sur des quantités importantes de sédiments pour deux régimes : un régime saturé (condition anoxique) et un régime à 40 et 60% de la capacité de rétention (condition oxygène). Les essais de maturation en laboratoire n'ont pas la prétention de mimer exactement les conditions naturelles, mais de s'en approcher.

Les sédiments maturés vont permettre entre autres de déterminer le potentiel de dégradation, mais également d'étudier l'influence du stockage au niveau de la distribution des COH sur les géosorbants et au niveau de l'émission des COH par comparaison avec les sédiments frais.

3. Evolution des teneurs en composés selon les conditions de stockage des sédiments de dragage

Les sédiments conservés entre 40 et 60 % de la capacité de rétention ont été prélevés aux temps $t=1, 3, 6, 12$ et 18 mois. Les sédiments en condition saturée ont fait l'objet de prélèvement aux temps $t=3, 6$ et 12 mois. Les échantillons, prélevés par quartage, ont fait l'objet d'une analyse des teneurs en HAP, PCB et HCT. Les analyses du pH, du potentiel Redox et de la conductivité ont également été effectuées (Annexe II).

3.1. Evolution en condition aérobie

Les conditions de maturation des sédiments initialement définies étaient de conserver les sédiments à l'abri de la lumière, avec un taux d'humidité le plus constant, correspondant 40 et 60% de la capacité de rétention. La Figure 3-4 présente l'évolution de la teneur en eau pour trois sédiments (Marseille, Lens et Evry). La teneur en eau des sédiments a été évaluée toutes les 2 semaines et sur une durée de 540 jours afin de s'assurer de la stabilité de ce paramètre (Figure 3-4).

Les sédiments de Marseille et d'Evry ont atteint les conditions expérimentales de maturation entre 30 et 50 jours tandis que pour le sédiment de Lens, l'exigence opératoire a été atteinte entre 60 et 74 jours après la disposition des sédiments dans les cuves en inox. La différence observée entre les sédiments est cohérente avec leur nature. Evry est un sédiment sableux et les sédiments marins ont une dominance limono-sableux présentant tous les trois des porosités plus élevées en comparaison avec les sédiments de canaux. Plus la porosité est élevée, plus faible est la quantité de MO et plus le taux de séchage est important (perte en eau).

Sur l'ensemble des essais, 94%, 88% et 85% des prélèvements effectués sur les sédiments de Marseille, Lens et Evry respectivement présentent des teneurs en eau conformes aux exigences opératoires.

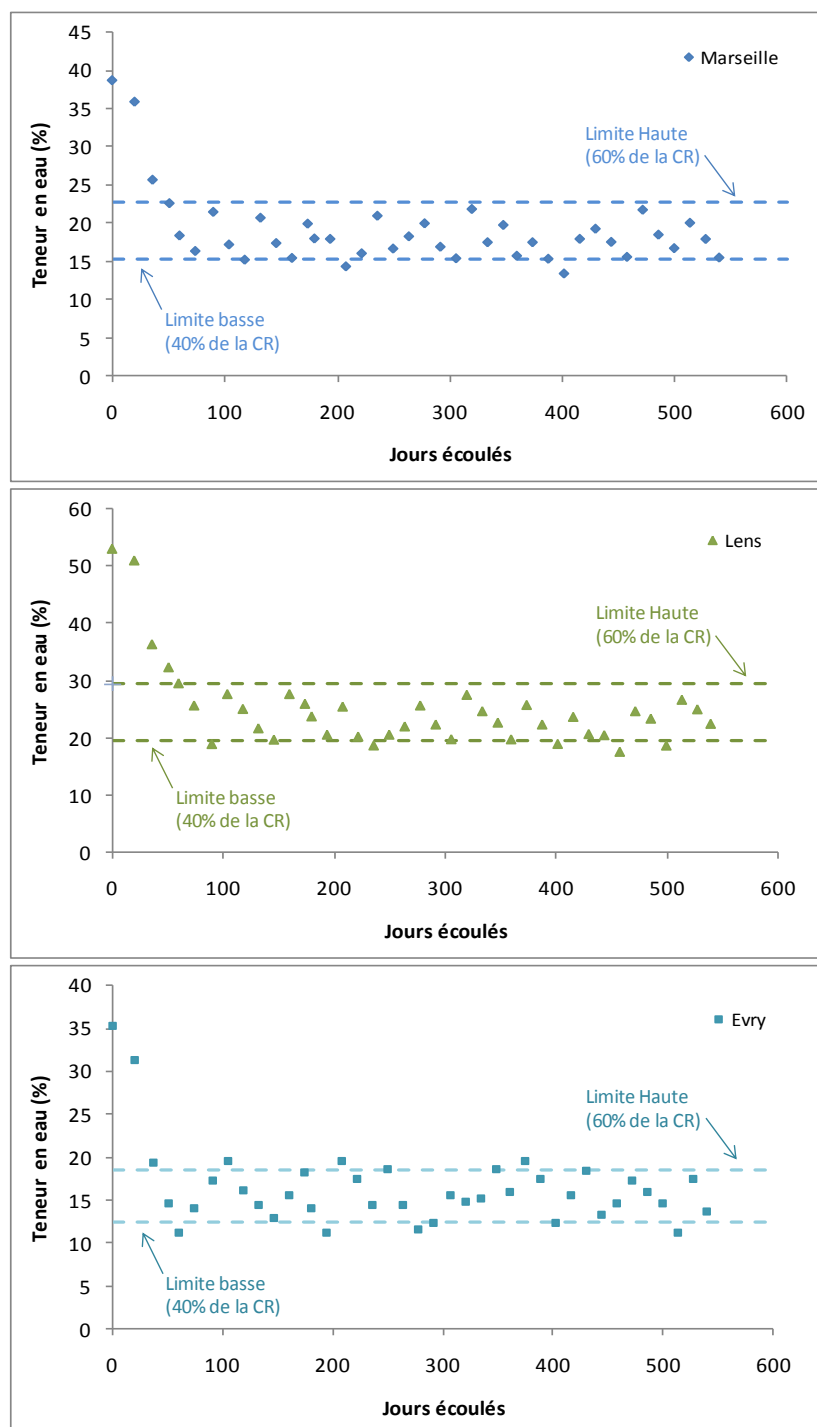


Figure 3-4 : Suivi de la teneur en eau (%) dans les sédiments de Marseille, Lens et Evry durant l'essai de vieillissement en condition aérobie.

3.1.1. Suivi des paramètres physico-chimiques

Les analyses des paramètres physico-chimiques ont été effectuées lors des prélèvements de sédiments pour les extractions des COH au temps $t=20, 36, 90, 180, 360$ et $540^{\text{ièmes}}$ jours.

3.1.1.1. Evolution du pH

Durant l'expérience, le pH baisse de 0,21 (Lens) à 0,63 unité (Marseille) ce qui pourrait être le résultat de l'oxydation des sulfures. Les écarts de pH entre les sédiments frais et maturés sont les plus prononcés pour les sédiments marins, puis ceux d'Evry (bassin de décantation) suivi par les sédiments de canaux. Excepté pour Lens, on constate une légère baisse de pH à partir de 200 jours comme présentée par la Figure 3-5.

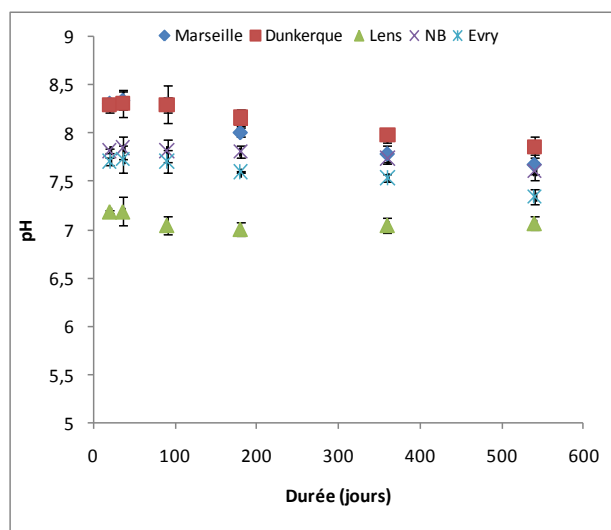


Figure 3-5 : Evolution du pH des cinq sédiments en fonction de la durée de l'essai en condition oxydante.

3.1.1.2. Evolution du potentiel oxydoréduction-

Le potentiel oxydoréduction (eH) est contrôlé par le degré d'aération et la capacité de drainage des matériaux. Le eH est compris entre -200 à 155 mV (Figure 3-6). Un changement significatif du eH a été atteint vers 100 jours Ceci indique que ces sédiments ont subi une oxydation progressive. Ce constat peut être fait pour l'ensemble des sédiments étudiés, mais avec des cinétiques d'oxydation différentes. Ainsi, les sédiments d'Evry, de Dunkerque et de Marseille semblent s'être oxydés plus

rapidement. En effet, ces sédiments présentent les plus grandes porosités et des CR faibles par comparaison aux sédiments de canaux. De plus, la diffusion de l'oxygène est favorisée par les faibles teneurs en eau.

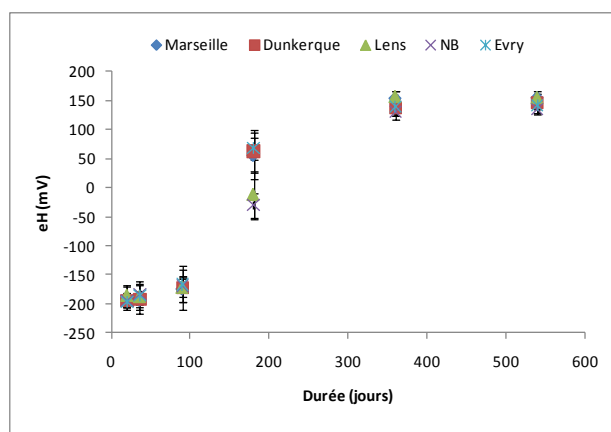


Figure 3-6 : Evolution du eH des cinq sédiments en fonction de la durée de l'essai en condition oxydante.

3.1.1.3. Evolution de la conductivité

L'évolution de la conductivité pour les essais de maturation en condition oxydante est présentée dans la Figure 3-7 qui montre deux tendances claires, discriminants les sédiments marins des autres sédiments. Les sédiments de Marseille et de Dunkerque présentent en effet une forte conductivité qui est intrinsèquement liée à leur origine marine.

Entre 200 et 365 jours, la conductivité augmente pour l'ensemble des cinq sédiments. Les cycles de séchage/humectation provoquent l'augmentation de la conductivité en raison de la solubilisation potentielle de phases néoformées (Achard, 2013). Par exemple une diminution de la teneur en eau peut influencer la spéciation de certains éléments comme le baryum, le cadmium, le calcium, le magnésium, le molybdène (Lions, 2004). De plus, l'augmentation significative de la conductivité pour les cinq sédiments apparaît s'effectuer lors du changement du potentiel oxydoréduction (vers une oxydation). L'oxydation liée au séchage a pu induire la néoformation de phases qui pourront par la suite être solubilisées (Lions *et al.*, 2007). Ce processus pourrait ainsi expliquer l'augmentation de la conductivité observée au temps $t=360$ et 540 jours.

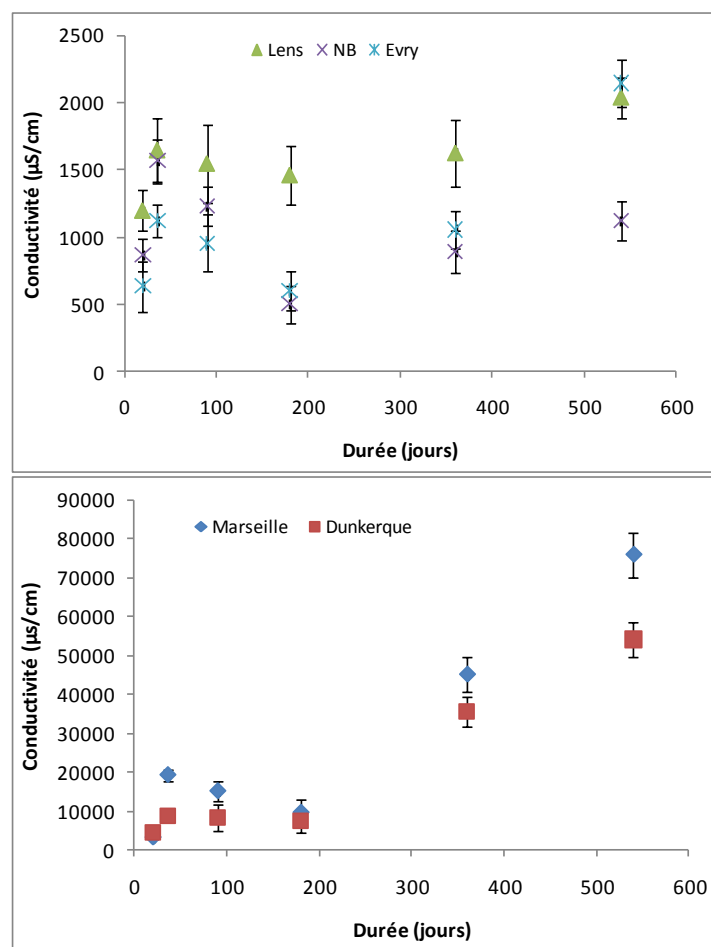


Figure 3-7 : Evolution de la conductivité des cinq sédiments en fonction de la durée de l'essai en condition oxydante.

3.1.2. Evolution des teneurs en contaminants

3.1.2.1. Cas des HAP

Afin de faciliter la lecture de cette partie, nous présenterons les résultats pour trois des cinq sédiments étudiés : Marseille, Lens et Evry. Les résultats obtenus pour les sédiments de NB et de Dunkerque sont comparables aux trois autres sédiments. Le Tableau 3-3 présente les résultats des concentrations au temps $t=0$ et au temps $t=540$ jours. La Figure 3-8 présente l'évolution des concentrations en fonction des différents temps de prélèvements ($t=0, 30, 90, 180, 360$ et 540 jours).

Tableau 3-3 : Comparaison des concentrations en HAP avec les écarts types associés entre le temps t=0 et t= 18 mois pour les sédiments de Marseille, Lens et Evry.

	Unité	Marseille		Lens		Evry	
		Frais	Maturé	Frais	Maturé	Frais	Maturé
Naph	µg.kg ⁻¹	844 ± 42	727 ± 39	991 ± 57	928 ± 53	80 ± 4	61 ± 8
ACNY	µg.kg ⁻¹	489 ± 16	425 ± 11	342 ± 9	268 ± 5	87 ± 5	76 ± 3
ACN	µg.kg ⁻¹	849 ± 51	767 ± 45	479 ± 78	463 ± 27	70 ± 2	61 ± 7
F	µg.kg ⁻¹	851 ± 44	769 ± 24	1063 ± 100	896 ± 90	100 ± 10	95 ± 3
Ph	µg.kg ⁻¹	3612 ± 156	3352 ± 102	4537 ± 161	4154 ± 289	174 ± 26	155 ± 5
An	µg.kg ⁻¹	1309 ± 90	1152 ± 85	1134 ± 110	975 ± 74	150 ± 11	143 ± 12
Fl	µg.kg ⁻¹	5387 ± 194	5220 ± 175	8109,01 ± 167	7655 ± 90	260 ± 35	252 ± 9
Py	µg.kg ⁻¹	5722 ± 264	5226 ± 205	5991 ± 224	5833 ± 81	408 ± 41	395 ± 8
Chr	µg.kg ⁻¹	3090 ± 135	2745 ± 86	3192 ± 143	3011 ± 101	225 ± 28	192 ± 7
BaAN	µg.kg ⁻¹	2963 ± 103	2819 ± 90	7103 ± 201	6871 ± 140	376 ± 45	333 ± 54
BaPy	µg.kg ⁻¹	936 ± 96	987 ± 210	6154 ± 276	6299 ± 102	172 ± 19	172 ± 9
lpy	µg.kg ⁻¹	3908 ± 239	3736 ± 186	4843 ± 3116	4536 ± 215	198 ± 21	218 ± 17
DBA	µg.kg ⁻¹	639 ± 29	623 ± 10	844 ± 74	813 ± 54	60 ± 5	59 ± 10
Bpér	µg.kg ⁻¹	3065 ± 184	3113 ± 143	3479 ± 98	3439 ± 168	193 ± 19	186 ± 11
Σ 14 HAP	µg.kg ⁻¹	37102 ± 612	31961 ± 548	45745 ± 591	46141 ± 478	2554 ± 249	2398 ± 85

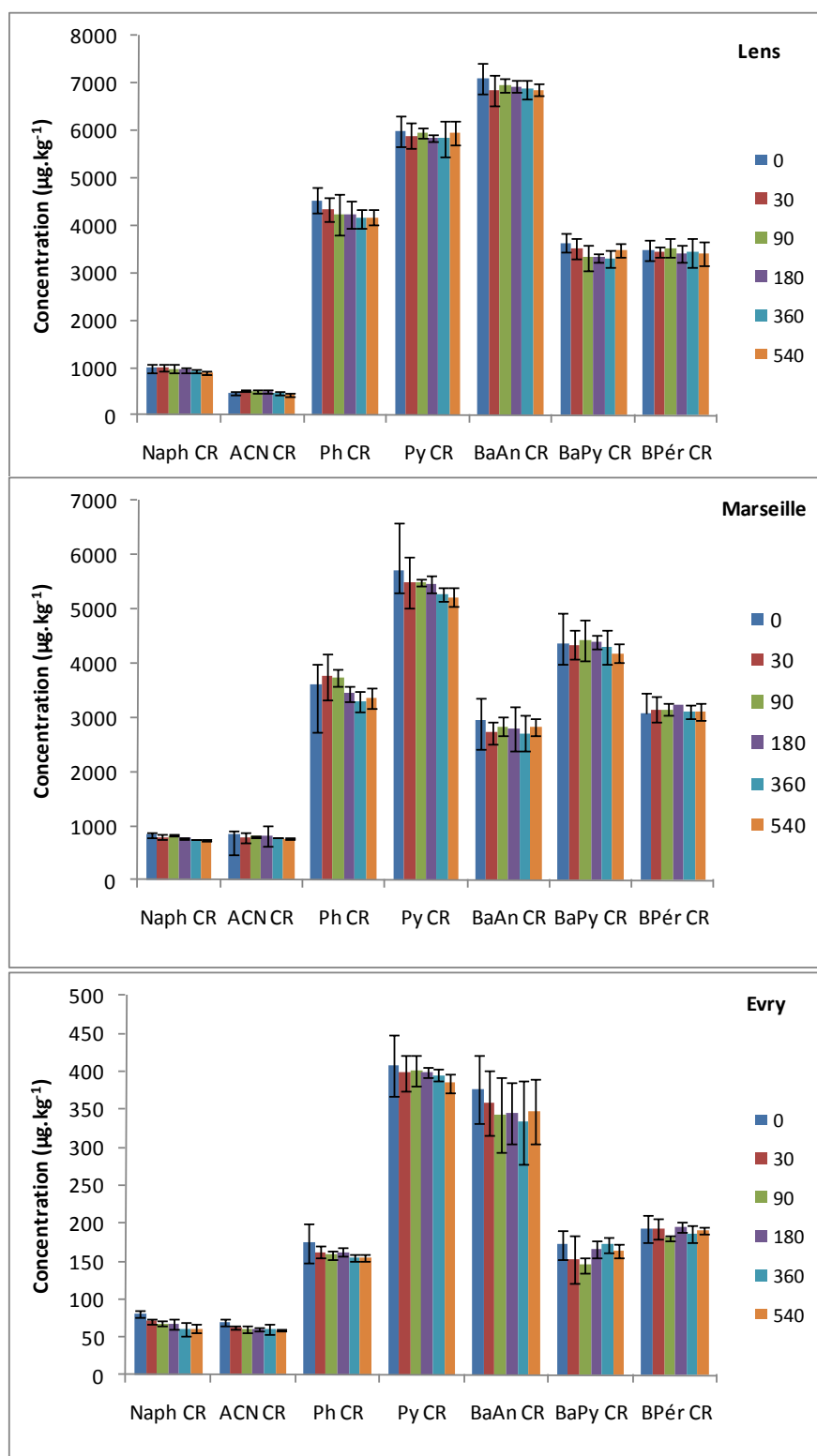


Figure 3-8: Evolution des concentrations en HAP pour les sédiments de Marseille, Lens et Evry vieilliss en condition oxydante au temps t=0, 30, 90, 180, 360 et 540 jours.

La différence de concentration entre les points de prélèvement n'apparaît pas significative visuellement (Figure 3-8). Les graphiques mettent en évidence la présence d'écarts types assez importants. Les écarts types varient d'un composé à l'autre et d'un sédiment à l'autre. Les coefficients de variation varient de 0,7 à 15 %. Le niveau de qualité de ces résultats peut être qualifié de moyen. Cependant, vu l'hétérogénéité et la complexité des sédiments, il apparaît peu probable que les contaminants soient répartis de façon homogène. Même si les sédiments ont été soigneusement homogénéisés et les échantillons prélevés par quartage, les variabilités constatées seraient ainsi principalement liées à la nature des matériaux plutôt qu'aux analyses effectuées. En effet, les essais d'extractions et d'analyses des COH ont été initialement validés sur des matériaux de référence certifiée (CV < 6 % inférieur).

Les résultats ont été soumis à un traitement statistique afin d'affirmer ou d'infirmer l'existence d'une différence de concentration en HAP entre les sédiments dits « frais » et « maturés ». Le test de Mann-Whitney a été effectué entre les concentrations des HAP pour t=0 et t=18 mois. Le Tableau 3-4 présente les conclusions statistiques prenant pour hypothèse nulle que les concentrations ne sont pas différentes.

Tableau 3-4 : Résultats des tests statistiques issus de la comparaison des concentrations en HAP entre le temps t=0 et t=18 mois pour les sédiments vieillis en condition aérobie.

Composés	Log K _{ow} *	Marseille	Dunkerque	Evry	Lens	NB
Naph	3,37	Oui	Oui	Oui	-	-
ACNY	4,07	Oui	Oui	Oui	-	Oui
ACN	3,92	Oui	Oui	Oui	-	
F	4,18	Oui	-	-	-	-
Ph	4,46	-	-	-	-	-
An	4,54	-	-	-	-	-
Fl	5,22	-	-	-	-	-
Py	5,18	-	-	-	-	-
Chr	5,91	-	-	-	-	-
BaAn	5,61	-	-	-	-	-
BbFl + BkFl		-	-	-	-	-
BaPy	6,04	-	-	-	-	-
lpy	6,75	-	-	-	-	-
DBA	7,23	-	-	-	-	-
Bpér	7	-	-	-	-	-

*Mackay *et al.* (1992).

D'après les résultats du Tableau 3-4, malgré une variabilité importante, les tests statistiques réalisés mettent en évidence une diminution significative du naphthalène, de l'acénaphthylène, de l'acénaphthène et pour les sédiments marins et d'Evry mais également pour le fluorène pour Marseille. Pour le sédiment de Lens, aucune évolution n'a été constatée de manière significative. Pour le sédiment de NB, seule la diminution de l'acénaphthylène a été mise en évidence.

Généralement, une diminution des concentrations en HAP est attendue après une oxydation des sédiments. La diminution des concentrations peut être expliquée par trois mécanismes majeurs. Les HAP peuvent être soumis à la biodégradation, à la volatilisation (les mécanismes de volatilisation concernent les échanges eau-air et les échanges phase organique -air), mais également au vieillissement de la matrice sédimentaire. Les contaminants hydrophobes adsorbés dans les sédiments peuvent voir leurs interactions de sorption évoluées au fil du temps. Certaines études ont montré que l'extension de la durée de contact entre le polluant et le sédiment a entraîné une forte adsorption et donc une plus grande résistance à la désorption et à la minéralisation. A ce niveau, il apparaît difficile de statuer sur le mécanisme majeur responsable d'une diminution des concentrations.

Par ailleurs, nous avons voulu comparer les résultats obtenus avec des données de la littérature. INERIS en 2005, a produit un rapport sur la synthèse bibliographique relative aux paramètres K_d et au temps de demi-vie ($T_{1/2}$) des HAP. Les données sont relatives aux matrices eaux et sols pour des conditions réductrices (anaérobie) et oxydantes (aérobie) et sont présentées dans le Tableau 3-5 (Rollin et Quiot, 2005). Nous ne connaissons pas à ce jour de données relatives à des sédiments dragués oxydés.

Ces résultats mettent en évidence des valeurs très différentes et donc des domaines de variation (min.max.) très importants. Par exemple, en ce qui concerne le pyrène, pour un sol en milieu aérobie, les valeurs de $T_{1/2}$ issues de la bibliographie varient de 3 à 6 570 jours. Ces fortes variations peuvent être dues au type de test réalisé, à la lithologie, ou encore à la teneur en matière organique de l'échantillon, etc. De plus les essais de biodégradation sont principalement effectués après dopage de la matrice choisie (Rollin et Quiot, 2005). Ces données sont généralement très différentes lorsqu'il s'agit d'une pollution ancienne et qui plus est, pour des matrices sédimentaires.

Tableau 3-5 : Synthèse des informations relatives aux $T_{1/2}$ – Sols milieu aérobie et anaérobie d'après de Rollin et Quiot (2005).

Sols Milieu Aérobie			Sols Milieu Anaérobie	
	Nombre de référence	Domaine de variation $T_{1/2}$ (jours)	Nombre de référence	Domaine de variation $T_{1/2}$ (jours)
Naph	7	0,21-766,5	1	25-258
ACNY	1	42,5-60	1	170-240
ACN	5	0,30-102	3	33-408
F	6	44-6205	3	34-240
Ph	13	0,61-5475	3	2,60-800
An	12	2,72-2920	3	38,5-1840
Fl	9	44-6205	1	560-1760
Py	12	3-6570	2	15,80-7600
Chr	5	5,50-1900	2	180-4000
BbFl	7	113-9855	1	1440-2440
BkFl	5	132-3175,5	1	3640-8560
BaPy	14	2-9490	1	228-2120
lpy	3	224-3130	1	2400-2920
DBA	5	18-12940	1	1444-3760
Bpér	5	340-9125	1	2360-2600

La Figure 3-9 présente les résultats obtenus expérimentalement pour quelques HAP pour le sédiment de Marseille ainsi qu'une modélisation de la biodégradation en utilisant l'équation 3-2 d'ordre 1 en considérant à la fois le $T_{1/2}$ minimal et maximal.

$$C_{\text{sed}}(t) = C_{\text{sed},0} \exp(-\lambda \cdot t) \quad \text{Equation 3-2}$$

Avec $C_{\text{sed}}(t)$ ($\mu\text{g.kg}^{-1}$) et $C_{\text{sed},0}$ ($\mu\text{g.kg}^{-1}$), la concentration en contaminant dans le sédiment au temps t et $t=0$, respectivement, et λ (jours), la constante de dégradation.

En connaissant $T_{1/2}$, il est possible d'en déduire la constante de dégradation λ selon l'équation 3-3

$$\lambda = \left(\frac{\ln 2}{T_{1/2}} \right) \quad \text{Equation 3-3}$$

Les valeurs expérimentales ont été comparées aux valeurs modélisées selon l'équation 3-2 en considérant une valeur maximale de dégradation ($T_{1/2}$ minimal) et une valeur minimale de dégradation ($T_{1/2}$ maximal) selon Rollin et Quiot (2005) (Figure3-9).

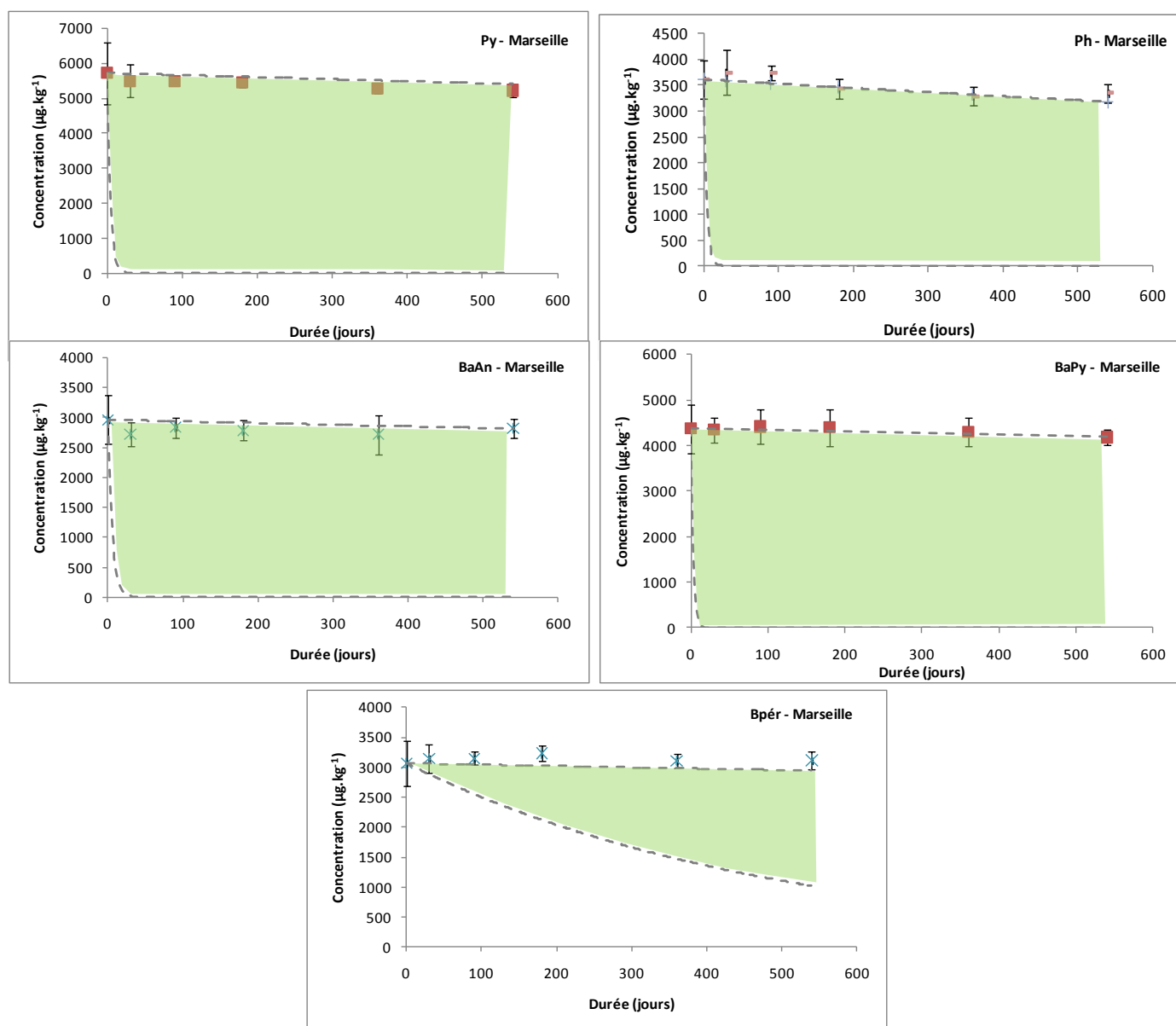


Figure 3-9 : Comparaison des concentrations en quelques HAP (pyrène, phénanthrène, benz[a]anthracène, benzo[a]pyrène, benzo[g,h,i]perylène) observés dans le temps (essais de vieillissement en condition aérobie) aux valeurs modélisées selon la prise en compte d'une valeur de $T_{1/2}$ minimum et maximum. La zone en vert représente le domaine de dégradabilité des composés. Les lignes en pointillés modélisent l'évolution des concentrations en HAP selon les valeurs minimales et maximales de $T_{1/2}$.

Les évolutions constatées des concentrations du phénanthrène et du pyrène semblent être en accord avec une modélisation de la biodégradation par le $T_{1/2}$ max. De même pour les composés à hauts poids moléculaires, en considérant les écarts types associés aux résultats expérimentaux, les valeurs seraient comprises dans le domaine dit « potentiellement biodégradable » (zone colorée en vert dans la Figure 3-9). Ainsi en considérant le cas de la plus faible biodégradation, les résultats seraient cohérents avec

la littérature. Il est important de rappeler que tous les $T_{1/2}$ présentés dans le Tableau 3-5 sont issus d'essais réalisés sur des sols et non sur des sédiments.

3.1.2.2. Cas des PCB

La Figure 3-10 présente l'évolution des concentrations pour les 7 PCB indicateurs, pour les sédiments de Marseille, Lens et Evry.

Les représentations graphiques ne mettent pas en évidence de réelle diminution de ces composés organochlorés. La variabilité représentée par les écarts types englobe la moindre variation observée pour les différents temps. Ces résultats sont comparables à ceux des HAP. La variabilité des résultats serait principalement liée à l'hétérogénéité des sédiments (Tableau 2-15). Les résultats ont été confrontés à une analyse statistique comparable à celle effectuée pour les HAP. Le Tableau 3-6 présente les résultats. Le test statistique utilisé est identique à celui utilisé plus haut pour les HAP (cf. § 3.1.2.1).

Tableau 3-6 : Résultats des tests statistiques issus de la comparaison des concentrations en PCB entre le temps t=0 et t=18 mois pour les sédiments vieillis en condition aérobie.

Composés	Log K_{ow} *	Marseille	Dunkerque	Lens	NB	Evry
PCB 28	5,67	-	-	-	-	-
PCB 52	5,84	-	-	-	-	-
PCB 101	6,38	-	-	-	-	-
PCB 118	6,74	-	-	-	-	-
PCB 153	6,92	-	-	-	-	-
PCB 138	6,83	-	-	-	-	-
PCB 180	7,36	-	-	-	-	-

* Hawker et Connell (1988)

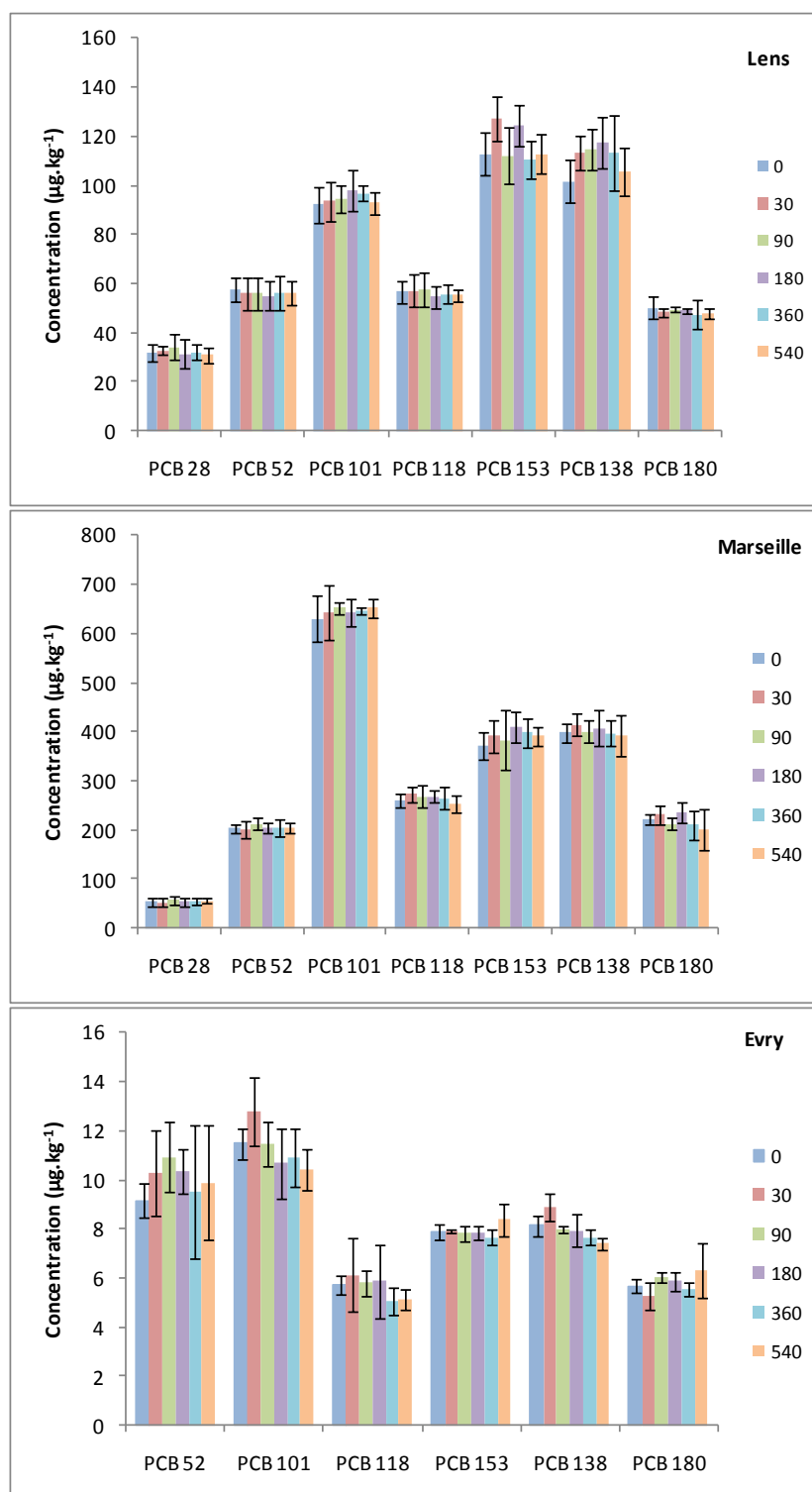


Figure 3-10 : Evolution des concentrations en PCB et des écarts types associés pour les sédiments de Marseille, Lens et Evry vieilliss en condition oxydante au temps $t=0, 30, 90, 180, 360$ et 540 jours.

Selon les tests statistiques, la différence observée entre la concentration au temps $t=0$ et $t=540$ n'est pas significative au risque α de 0,05. Ce qui sous-entend que n'y a pas eu d'évolution des concentrations pour les PCB d'un point de vue statistique.

Le Tableau 3-7 présente les temps de demi-vie des PCB pour les matrices eau, sol/sédiment et air. La demi-vie d'élimination des PCB est en moyenne de 2,6 à 4,8 années suivant leur degré de chloration (ATSDR, 2000). De plus, les réactions d'élimination seront d'autant plus lentes que le taux de chlore est élevé. Enfin, les positions des atomes de chlore sur le noyau biphenyle influent également sur la dégradation aérobie. Les composés substitués en ortho sur un phényle seront plus récalcitrants à la dégradation biologique (Borja *et al.*, 2005).

Tableau 3-7 : Temps de demi-vie des PCB selon les milieux eau, sédiments/sols et air d'après Dargnat et Fisson (2010).

	Demi-vie dans l'eau (année)	Demi-vie dans les sédiments/sols (année)	Demi-vie dans l'air (année)
MonoCB	0,67	2	0,02
DiCB	0,67	2	0,02
TriCB	2	6	0,06
TetraCB	6	6	0,17
PentaCB	6	6	0,17
HexaCB	6	6	0,67
HeptaCB	6	6	0,67
OctaCB	6	6	2
NonaCB	6	6	2
DecaCB	6	6	6

Selon les références du Tableau 3-7, aucune distinction n'est faite entre les composés trichloro- et décachloro en termes de cinétique de dégradation. Ainsi, dans le cas présent, et en considérant les 7 PCB indicateurs, le temps de demi-vie moyen est de 6 années soit 2190 jours. Les valeurs présentées dans le Tableau 3-7 sont génériques. A titre d'exemple, la Figure 3-11 présente l'évolution de la concentration en PCB 118 pour le sédiment de Marseille pour les temps compris de 0 à 540 jours ainsi qu'une modélisation de la concentration en considérant un temps de demi-vie de 2190 jours selon l'équation 3-2.

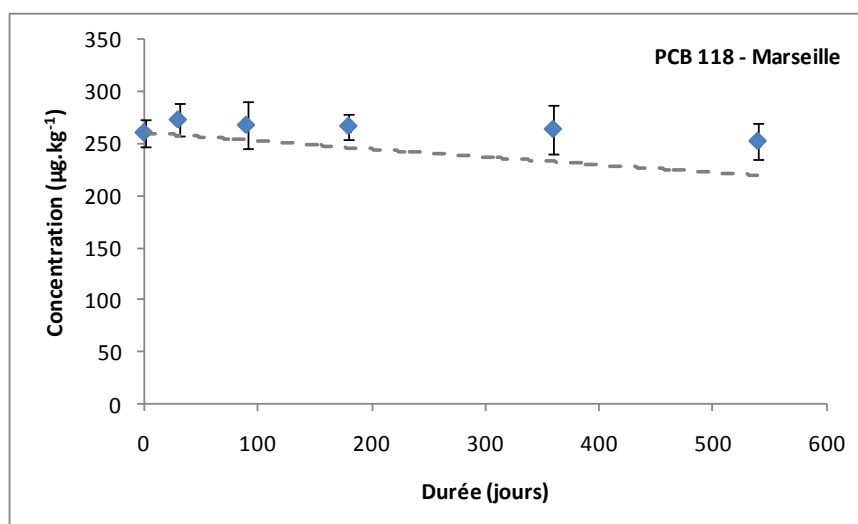


Figure 3-11 : Comparaison des concentrations en PCB 118 obtenus par les essais de vieillissement en condition oxydante, en fonction du temps. La ligne en pointillés modélise une biodégradation selon l'équation 3-2 pour une valeur de $T_{1/2}$ fixe (2190 jours).

La concentration en PCB 118 (points expérimentaux) semble légèrement décliner, mais ne correspond pas pour autant à la courbe modélisée. Les résultats obtenus pour les 6 autres PCB sont comparables. Ainsi au vu des résultats, les PCB semblent pas ou très peu dégradés (évolution de la concentration). Ces résultats sont potentiellement liés à l'influence de facteurs limitants tels que la présence de xénobiotiques et/ou la potentielle faible (bio)disponibilité de ces composés dans les sédiments.

3.1.2.3. Cas des HCT

L'évolution de la concentration en HCT pour les cinq sédiments est présentée dans la Figure 3-12.

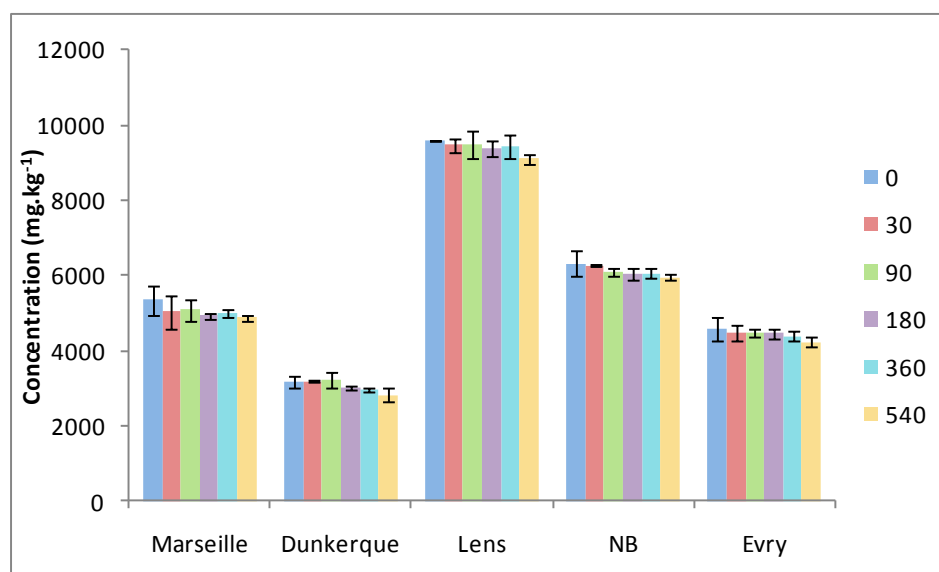


Figure 3-12 : Evolution des concentrations en HCT pour les cinq sédiments vieillis en condition oxydante au temps t=0, 30, 90, 180, 360 et 540 jours. Moyennes réalisées sur triplicat avec écarts-types.

Comme pour les deux familles présentées plus haut, la concentration en HCT semble légèrement décliner. Cependant, la variation constatée entre les temps est comprise dans les écarts-types associés. Les données ont été soumises aux tests statistiques (cf. § 3.1.2.1). Les résultats des tests sont présentés dans le Tableau 3-8.

Tableau 3-8 : Résultats des tests statistiques issus de la comparaison des concentrations en HCT entre le temps t=0 et t=18 mois pour les sédiments vieillis en condition aérobie.

	Marseille	Dunkerque	Lens	NB	Evry
C ₁₀ -C ₄₀	Oui	Oui	Oui	-	Oui

Les tests statistiques ont mis en évidence une évolution négative de la concentration en HCT pour l'ensemble des sédiments sauf celui de NB. Le taux d'abattement moyen (ratio entre la concentration à t=18 mois et la concentration à t=0), respectivement pour les sédiments de Marseille, Dunkerque, Lens et Evry, est de 8,6, 10,7, 4,9 et 10,0 %.

Comme indiqué précédemment, les hydrocarbures sont des mélanges très complexes de composés hydrocarbonés et non hydrocarbonés qui présentent des compositions chimiques variables (Tissot et Welte, 1984). Il est ainsi possible de fractionner la matière organique extractible en trois fractions

(Chapitre II) : F1 (hydrocarbures saturés), F2 (hydrocarbures aromatiques) et F3 (composés polaires). L'analyse des HCT ne prend pas en compte la fraction F3, car ce sont des composés polaires. Ainsi la valeur C₁₀-C₄₀ (repris sous le nom d'hydrocarbures totaux) regroupe globalement la F1 et la F2. Cependant, les HAP sont partie intégrante de la F2. Si l'on admet que les 16 HAP analysés représentent l'ensemble des composés aromatiques polycycliques, on peut raisonnablement penser que la diminution de la teneur en HCT soit liée à la disparition d'une part de la F1 (représentant plus de 65 % des HCT dans les sédiments).

De plus, il est à ce stade difficile de statuer entre la volatilisation (mécanisme physique) ou la (bio)dégradation (mécanismes biologiques) des composés légers des fractions F1 qui pourraient expliquer les différences observées entre les sédiments frais et maturés. La distinction entre les mécanismes physiques et biologiques peut être faite par une analyse qualitative des « patterns » des HCT (Wang *et al.*, 1998). Dans le cas d'un constat d'une volatilisation les différents ratios n-C₁₇/pristane, n-C₁₈/phytane et pristane/phytane doivent être inaltérés. Les résultats pour trois sédiments sont présentés dans le Tableau 3-10. Dans le cas présent, il semblerait que la diminution en HCT soit liée à la (bio)dégradation (altération des ratios n-C₁₇/pristane, n-C₁₈/phytane et pristane/phytane) pour les trois sédiments. Ces indices sont informatifs. Il est ainsi possible que la diminution des HCT soit principalement liée à la (bio)dégradation, mais également couplée à une action physique (volatilisation). Cependant, l'essentiel dans ce résultat est de noter l'évolution de la fraction Hydrocarbure. En effet comme discuté dans le Chapitre I sur l'influence des HCT dans la sorption des COH, plus les hydrocarbures sont vieillis, plus leur capacité de sorption augmente (Jonker *et al.*, 2003 ; Jonker et Barendse, 2006).

Afin de constater ce vieillissement de la fraction Hydrocarbure, plusieurs empreintes peuvent être utilisées (Wang *et al.*, 2011). Ces travaux ont étudié la pertinence des changements de composition chimique des hydrocarbures pour expliquer le phénomène de vieillissement (dégradation). Selon, ces auteurs, les principaux changements dans la composition des alcanes, stéranes et terpanes permettent d'affirmer une maturation des hydrocarbures.

Les indices et leur évolution sont présentés dans le Tableau 3-9. Les indices résultant de l'analyse en CG-MS des fractions F1 pour les sédiments de Marseille, Lens et Evry sont présentés dans le Tableau 3-10.

Tableau 3-9 : Empreinte sur les n-alcanes permettant de mettre en évidence un vieillissement qui serait lié à la volatilisation ou à la biodégradation .

Indices		Constat du vieillissement	Volatilisation	Biodégradation
Hydrocarbures aliphatiques	UCM/TPR ¹	Augmentation du rapport		Augmentation du rapport
	Pr/Ph		Pas	
	n-C ₁₇ /Pri		d'évolution, car composés de même volatilité	Augmentation du ratio (composé alkylés moins facilement biodégradable qu'un alcane saturé)
	n-C ₁₈ /Phy			
	WR	Augmentation de la valeur, car diminution de la fraction facilement dégradables (n-C ₁₁ à n-C ₂₂)		
Stéranes	n-C ₂₇ /n-C ₂₉	Diminution du ratio		
	20S/(20S + 20R)	Augmentation du rapport		
Terpanes	ββ / (αα + ββ)	Diminution du ratio		
	n-C ₂₉ /n-C ₃₀ H	Diminution du ratio		
	Ts/Tm	Augmentation du rapport		

¹Composés résolus.**Tableau 3-10 : Valeurs des biomarqueurs permettant de mettre en évidence un vieillissement de la contamination en HCT**

	Hydrocarbures aliphatiques					Stéranes			Terpanes		
	UCM /TPR	Pr/Ph	n-C ₁₇ /Pri	n-C ₁₈ /Phy	WR	n-C ₂₇ /n-C ₂₉	20S/(20S + 20R)	ββ / (αα + ββ)	(n-C ₁₉ +n-C ₂₀)/n-C ₂₃ TT	n-C ₂₉ /n-C ₃₀ H	T _s /T _m
Evry frais	3,61	0,61	0,54	0,17	1,15	1,26	0,36	0,49	0,81	1,20	0,82
Evry vieilli	6,79	0,45	0,27	0,15	1,04	1,09	0,59	0,39	0,52	1,31	1,01
Mars frais	8,64	0,66	1,25	1,34	1,18	0,86	0,34	0,50	0,59	1,19	0,85
Mars vieilli	12,16	0,44	0,81	1,05	1,06	0,82	0,34	0,41	0,36	1,23	1,15
Lens frais	6,34	0,85	0,46	0,53	1,20	1,20	0,57	0,58	0,27	1,16	0,68
Lens vieilli	10,38	0,52	0,22	0,27	1,02	1,16	0,57	0,55	0,25	1,42	0,91

L'augmentation du ratio entre les composés non résolus (UCM) sur les composés résolus (TPR) est généralement interprétée comme le résultat d'une biodégradation (Wang *et al.*, 2011). Les indices n-C₁₇/pristane (n-C₁₇/Pri) et n-C₁₈/phytane (n-C₁₈/Phy) ont été largement utilisés comme indicateurs de la biodégradation du pétrole (Wang et Fingas, 2003 ; Barakat *et al.*, 2011). La diminution de ces ratios confirme la mise en évidence d'une biodégradation des hydrocarbures. Ces conclusions sont

également étayées par une diminution des fractions facilement biodégradables (Σ n-C₁₁ à n-C₂₂) par comparaison avec les fractions dites récalcitrantes (Σ n-C₂₃ à n-C₃₄) (Wang *et al.*, 2011), ceci étant repris sous le terme de « Weathering Ratio » (WR). Un indice équivalent à celui-ci a initialement été préposé par Wang *et al.* (1995) sous le nom de Weathering Index (WI). Une diminution du WI indique une maturation des hydrocarbures. Le WI est égal au ratio entre la somme des n-alcanes compris entre C₈ et C₁₆, et la somme des n-alcanes de C₂₂ à C₃₀. Ces derniers auteurs ont proposé une corrélation entre le degré de maturité des hydrocarbures et WI (% maturité = 2,745-0,054WI. Le Tableau 3-11 présente les résultats obtenus pour les cinq sédiments. La Figure 3-13 présente le degré de maturité pour les 5 sédiments après maturation selon le résultat des travaux de Wang *et al.* (1995).

Tableau 3-11 : Résultats des indices de maturité (WI) des HCT pour les cinq sédiments selon Wang et al. (1995).

		Marseille	Dunkerque	Lens	NB	Evry
WI	Frais	0,25	0,35	0,50	0,87	0,31
	Maturé	0,16	0,30	0,42	0,84	0,14
Degré de maturité	Frais	46,22	44,32	41,51	34,74	45,11
	Maturé	47,95	45,27	43,02	35,27	48,23

Les WI diminuent pour l'ensemble des sédiments. La plus faible variation de WI a été observée pour le sédiment de NB, ce qui concorde avec les résultats de obtenus par les tests statistiques ne présentant pas de différence significative entre le temps t_0 et t_{540} .

En utilisant la régression proposée par Wang *et al.* (1995), il est possible de classer les sédiments selon le degré de maturité des hydrocarbures saturés. Ainsi dans l'ordre croissant, le sédiment de NB, Lens, Dunkerque, Marseille et Evry présente des degrés de maturité de plus en plus élevés.

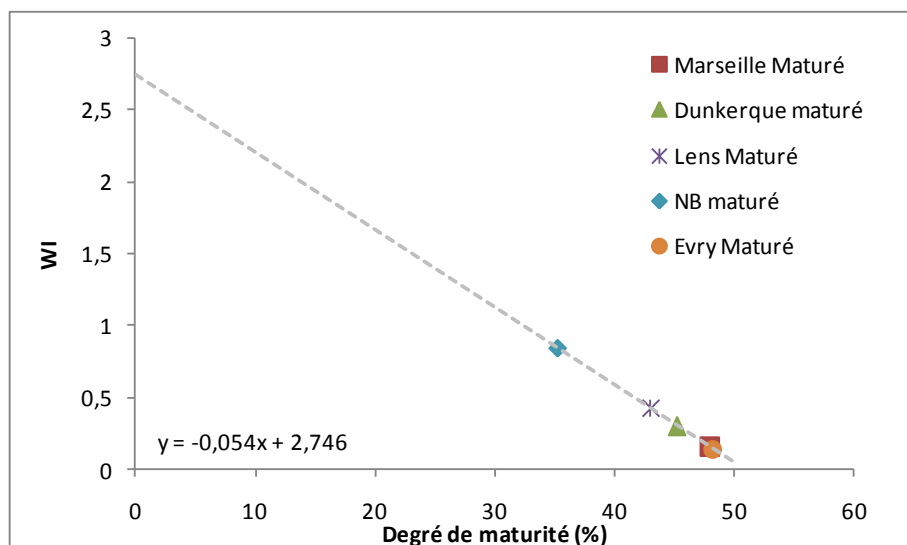


Figure 3-13 : Représentation des WI des cinq sédiments étudiés sur l'échelle de maturation des HCT d'après Wang *et al.* (1995).

Par ailleurs, les ratios des épimères $20S / (20S + 20R)$ et $\beta\beta / (\alpha\alpha + \beta\beta)$ pour les C_{29} -stéranes sont couramment utilisés comme paramètres de maturité (Mackenzie *et al.*, 1980) et comme traceurs de source superficielle des résidus d'huile (Wang *et al.*, 1994 ; Kvenvolden *et al.*, 1995). De plus, les terpanes, qui sont un autre groupe de biomarqueurs, sont couramment utilisés pour l'identification de la source et la détermination de la maturité (Zhang *et al.*, 2005). En outre, il a été montré que le rapport de $n-C_{29}/n-C_{30}$ est un très bon indicateur de l'origine du pétrole (Wang *et al.*, 1994). Les rapports de ces biomarqueurs entre les sédiments frais et vieillis sont similaires. Ces biomarqueurs sont généralement utilisés pour déterminer la maturité des pétroles en géochimie pétrolière. Sur une échelle de temps d'une année et demie, il semble cohérent que ces indices évoluent faiblement.

3.1.3. Synthèse

Les teneurs en COH (HAP et PCB) semblent avoir été très peu affectées par les essais de maturation. Cependant, pour les HCT, la comparaison entre les T_0 et T_{540} , d'après les tests statistiques effectués, met en évidence des différences significatives. Des taux d'abattement compris entre 4 et 10% ont été observés pour cette famille de contaminant. La dégradation de ces contaminants serait par ailleurs liée à l'évolution de la fraction d'hydrocarbures saturés. Concernant les hydrocarbures, le degré de maturité semble avancé.

3.2. Evolution en condition anoxique

Le deuxième régime testé est le régime saturé. Ces essais ont été réalisés pour les sédiments de Marseille, de Lens et d'Evry. Au temps de 3, 6 et 12 mois, trois pots de 4 L ont été ouverts. Les analyses ont porté sur la teneur en HAP, PCB et HCT sur sédiments secs. Les résultats d'analyses ne seront pas présentés afin d'alléger le document. En effet, les concentrations pour les trois familles de contaminants n'ont pas évolué au cours du temps (12 mois). Les concentrations entre le temps t_0 et t_{360} ne sont pas significativement différentes. Au vu des résultats obtenus sur les sédiments aérés, ces résultats semblent cohérents.

Conclusion

La concentration en contaminants organiques hydrophobes a peu évolué au cours du temps lors des essais en condition oxygène ou anoxique mis à part pour quelques HAP parmi les plus légers et les moins hydrophobes. En condition oxygène, nous avons cependant observé une diminution de la teneur en hydrocarbures. La diminution des teneurs semblerait être liée à la perte par dégradation des composés saturés. En condition anoxique, aucune évolution des concentrations n'a été identifiée.

De plus, les interactions entre les contaminants et les sorbants se renforcent avec le temps. Ce processus est communément appelé « ageing » (Hatzinger et Alexander, 1995) et peut également être accentué par le changement de conditions hydriques responsable du rétrécissement et du gonflement des sites de sorption, de la création de nouveaux sites (formation des oxyhydroxydes), etc. (cf. Chapitre I). De plus, plusieurs travaux de recherche ont également mis en évidence la disparition rapide d'une fraction par volatilisation, dégradation et émission (Loehr et Webster, 1996; Reid *et al.*, 2000; Macleod *et al.*, 2001; Semple *et al.*, 2001). Après la disparition plus ou moins rapide de la fraction labile, les composés présents dans le sédiment peuvent être classés en trois groupes : la fraction potentiellement accessible et biodégradable, la fraction récalcitrante ou fortement retenue qui n'est pas considérée comme (bio)disponible, mais extractible par certains solvants et la fraction très fortement liée ou sorbée de façon irréversible qui n'est pas extraite par les méthodes analytiques utilisées (Jones *et al.*, 1996 ; Alexander, 2000 ; Reid *et al.*, 2000 ; Macleod *et al.*, 2001 ; Semple *et al.*, 2001) comme présentées par la Figure 3-14.

Deux hypothèses peuvent être formulées :

- L'âge de la contamination pourrait se situer dans l'encadré rouge présenté par la Figure 3-14. Ainsi les taux d'abattement liés à la biodégradation sont de plus en plus faibles et les tendances observées seraient cohérentes. De fait, un des facteurs limitants majeurs de la biodégradation des COH serait leur faible (bio)disponibilité dans les sédiments ;
- L'autre hypothèse est que les teneurs (bio)disponibles sont très faibles, et la dégradation effective de cette fraction est lente, ce qui pourrait induire une faible évolution de la concentration sur une durée de 365 jours pour les sédiments saturés et 540 jours pour les sédiments oxydés.

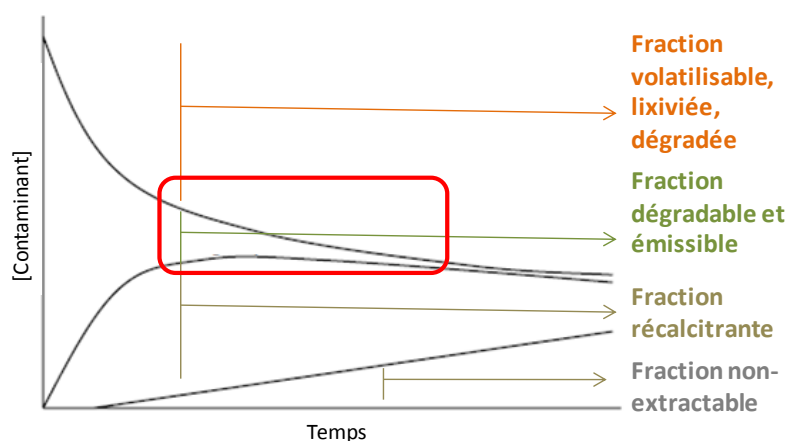


Figure 3-14 : Positionnement des sédiments étudiés (cadre rouge) selon l'évolution des fractions des contaminants organiques dans le temps pour une matrice sédimentaire d'après Semple *et al.* (2003).

Par ailleurs, il est important de rappeler que la biodégradation par des microorganismes ne peut s'effectuer que si les conditions physico-chimiques et la quantité de nutriments (N, P ...) sont en adéquation avec les besoins microbiens. De plus, il ne faut pas oublier que la présence de xénobiotiques peut entraver fortement l'activité microbienne réduisant ainsi les taux de biodégradation des composés cibles. Les sédiments étudiés sont par ailleurs fortement contaminés en HAP, PCB et HCT, mais également en ETM (Annexe III).

Pour la suite du document, l'évolution de la distribution des contaminants sur les géosorbants et de l'émission sera essentielle effectuée sur les sédiments frais et maturés en condition oxydante. En effet, les sédiments conservés en condition saturante sont potentiellement comparables au sédiment frais.

Chapitre IV

Détermination des fractions labiles et récalcitrantes pour les sédiments étudiés

Table des matières du Chapitre IV

Introduction	157
1. Fractions accessibles et récalcitrantes	158
1.1. Mécanismes et modèles de désorption	158
1.2. Facteurs influençant la désorption	160
1.2.1. Influence des caractéristiques du sédiment	160
1.2.2. Influence de la température	161
1.2.3. Influence du vieillissement de la MO (phénomène d'ageing)	162
1.3. Comment mesurer les cinétiques de désorption des COH	162
1.3.1. Le Tenax TA	163
1.3.2. La résine XAD 2	164
1.3.3. L'hydroxypropyl- β -cyclodextrin (HPCD)	164
2. Stratégie de l'étude	166
3. Détermination des fractions accessibles et récalcitrantes	167
3.1. Méthode expérimentale	167
3.1.1. Préparation du Tenax TA	167
3.1.2. Essai de désorption avec le Tenax TA	167
3.1.3. Extraction et analyse	168
3.1.4. Modélisation des essais de désorption	168
3.2. Résultats	169
3.2.1. Cas des sédiments frais	169
3.2.1.1. Extraction des COH par la résine Tenax TA	169
3.2.1.2. Description des paramètres du modèle de désorption à trois compartiments	176
3.2.1.3. Synthèse	184
3.2.2. Comparaison entre sédiments frais et maturés	184
3.2.2.1. Comparaison des quantités désorbées	185
3.2.2.2. Comparaison des constantes de désorption	186
3.2.2.3. Comparaison des fractions désorbées	188
3.2.2.4. Synthèse	192
3.2.3. Utilisation des informations fournies par les essais Tenax pour la gestion des sédiments contaminés	192
3.2.3.1. Dans le cadre de la bioremediation	193
3.2.3.2. Dans le cadre de la détermination de la dangerosité	193
3.2.3.3. Dans le cadre de la valorisation	197
Conclusion	200

Introduction

Une fois les sédiments dragués, les contaminants comme les HAP et les PCB peuvent être libérés dans le milieu environnant. L'exposition à long terme peut se produire en particulier lorsque les sédiments sont déposés dans les dépôts ne présentant pas de barrière de protection (géo-membrane, couvert argileux) comme celle du port de Rotterdam. Typiquement, la réglementation se base sur une concentration en contaminant total (Heister *et al.*, 2013). Mais les données à ce jour décrivant le comportement à long terme des contaminants désorbés issues des sédiments de dragage pendant le stockage sont rares. Une étude précédente (Keijzer *et al.*, 2002) a mis en évidence une diminution des quantités de HAP désorbés entre des sédiments frais et des sédiments stockés depuis trois ans. Cette étude a montré que la mise en dépôt réduisait le risque environnemental liée à l'émission de ces contaminants. Egalement, des conclusions similaires à ces travaux ont été rapportées dans une étude très récente (Heister *et al.*, 2013). La mise en dépôt des sédiments tendrait à augmenter la sorption des contaminants avec la matrice sédimentaire. L'étude de la désorption des contaminants peut être utilisée comme une méthode quantitative et qualitative pouvant justifier un stockage temporaire (sans barrière de protection), mais également l'utilisation des sédiments pour des scénarii de valorisation. Il est en effet important de connaître et de distinguer les quantités potentiellement émissibles (fraction (bio)accessible) et les quantités non labiles (fraction récalcitrante) des quantités totales en contaminants afin d'évaluer le risque environnemental (Cf. Chapitre I). Egalement, la connaissance de l'évolution de ces fractions permettrait d'apporter des éléments de réponse à la question du devenir des contaminants dans le long terme.

Ce chapitre porte donc sur la détermination des fractions (bio)accessibles et des fractions récalcitrantes des hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP) et des polychlorobiphényles (PCB) dans les cinq sédiments étudiés. Après une brève discussion sur les mécanismes, les modèles de désorption et les techniques utilisables, nous présenterons le protocole opératoire mis en place et les résultats des essais de désorption. Les essais de désorption ont été réalisés sur les sédiments frais, mais également sur les sédiments vieillis afin d'évaluer l'influence d'un stockage en milieu oxydant (maintien des sédiments entre 40 et 60% de la capacité de rétention). Puis en fin de chapitre, des domaines d'application des résultats de cette méthode analytique sont illustrés par trois exemples concrets pour la gestion des sédiments contaminés.

1. Fractions accessibles et récalcitrantes

1.1. Mécanismes et modèles de désorption

Du fait des caractéristiques macromoléculaires de la Matière Organique Sédimentaire (MOS), la mobilité des COH à travers la MOS a été décrite en faisant une analogie avec une diffusion dans un polymère. La MO est de nature très hétérogène et peut présenter une multitude de domaines de sorption avec des affinités différentes. La variété des sites de sorption dans les matériaux sédimentaires sont potentiellement la cause de la variabilité des taux de désorption observée (Ghosh *et al.*, 2000a ; Shor *et al.*, 2003). La modélisation des cinétiques de désorption a initialement été réalisée en utilisant le modèle biphasique. Selon plusieurs études, cette approche basée sur la théorie des polymères en représentant la MOS par deux domaines de sorption (caoutchouteux et vitreux) était une bonne représentation pour approcher la complexité de la MOS (LeBoeuf et Weber, 2000 ; Cornelissen *et al.*, 2000 ; DeLapp et LeBoeuf, 2004). Cependant, d'autres domaines de sorption existent dans le matériel sédimentaire. Les phases minérales peuvent fournir une surface sur et dans laquelle les COH peuvent s'adsorber. Bien que la fraction minérale soit majoritaire dans les sédiments, elle est généralement négligée à cause de la compétition avec d'autres sites de sorption présentant une plus grande affinité pour les COH (cf. Chapitre I) (Ghosh *et al.*, 2000a). Une autre phase de sorption peut également être prise en considération. La phase liquide non aqueuse (NAPL) peut concurrencer les sites de sorption de la matière organique condensée de type Black Carbon/Suie grâce à sa grande capacité de sorption des COH (Ghosh *et al.*, 2000a). Malgré une connaissance de plus en plus fine des différents géosorbants, il n'existe à l'heure actuelle que peu d'études expliquant les taux de désorption observés par d'autres facteurs que le type de MOS et la taille des particules. Bien que peu expliqués, de nombreux modèles utilisent des paramètres de diffusion pour approcher aux mieux les jeux de données de désorption, avec un nombre de paramètres d'entrée assez conséquent, comme le modèle de diffusion dans le polymère, le modèle de diffusion radial, le modèle de diffusion intra-particulaire, le modèle de diffusion intra-matière organique, les modèles de diffusion dans les macro-mesopores (Birdwell *et al.*, 2007).

Cependant, depuis une dizaine d'année, des modèles simplifiés sont apparus. Ces modèles sont basés sur des algorithmes empiriques, de premiers ordres, à deux ou trois compartiments comme décrit dans l'équation 4-1 (Carroll *et al.*, 1994 ; Cornelissen *et al.*, 1997a):

- « *two-compartment first-order rate constant model* » (TFRC)

$$S(t)/S(0) = \emptyset_{\text{rap}} \cdot \exp(-k_{\text{rap}} \cdot t) + \emptyset_{\text{lent}} \cdot \exp(-k_{\text{lent}} \cdot t) \quad \text{Equation 4-1}$$

Avec $S(t)$ la concentration en contaminants au temps t ($\mu\text{g.kg}^{-1}$), $S(0)$ la concentration initiale de contaminants ($\mu\text{g.kg}^{-1}$), \emptyset_{rap} et \emptyset_{lent} les fractions rapidement et lentement désorbées et k_{rap} et k_{lent} les constantes de désorption de premier ordre des fractions rapidement et lentement désorbées (h^{-1}). Cette expression intéressante est attribuée à Karickhoff (1980) et a été modifiée par Autenrieth et DePinto (Autenrieth et DePinto, 1991). Un troisième terme, lié à une fraction très lentement désorbée, a enfin été rajouté par Van Noort *et al* (2003) pour aboutir au modèle à trois compartiments.

- « *three-compartment first-order rate constant model* » (THFRC)

$$S(t)/S(0) = \emptyset_{\text{rap}} \cdot \exp(-k_{\text{rap}} \cdot t) + \emptyset_{\text{lent}} \cdot \exp(-k_{\text{lent}} \cdot t) + \emptyset_{\text{très lent}} \cdot \exp(-k_{\text{très lent}} \cdot t) \quad \text{Equation 4-2}$$

Les modèles empiriques TFRC et THFRC sont maintenant largement utilisés par de nombreux auteurs comme modèles d'interprétation des cinétiques de désorption sédimentaire (Tableau 4-1).

Tableau 4-1 : Etudes ayant utilisées les modèles TFRC et THFRC

Modèles	Références
Deux compartiments de désorption	Cornelissen <i>et al.</i> , 1999 ; Kan <i>et al.</i> , 2000 ; Shor <i>et al.</i> , 2003 ; Reeves <i>et al.</i> , 2004 ; You <i>et al.</i> , 2007 ; Guthrie et Musella, 2009 ; Zhou <i>et al.</i> , 2010
Trois compartiments de désorption	Cornelissen <i>et al.</i> , 1998 ; Ten Hulscher <i>et al.</i> , 1999 ; Kukkonen <i>et al.</i> , 2003 ; Schwab et Brack, 2007 ; You <i>et al.</i> , 2007 ; Xu <i>et al.</i> , 2008 ; Rhodes <i>et al.</i> , 2010 ; Sormunen <i>et al.</i> , 2010

1.2. Facteurs influençant la désorption

1.2.1. Caractéristiques du sédiment

Des études préalables ont montré que certaines caractéristiques des sédiments, telles que la porosité, la matière organique, la surface spécifique peuvent influencer la diffusion rapide ou lente des COH dans les sédiments (Shor *et al.*, 2003 ; Sun *et al.*, 2003). De plus, les taux de désorption ne dépendent pas seulement de la quantité de MO présente, mais également de la qualité de cette MO. Ainsi, une baisse du ratio oxygène/carbone (O/C) a été directement corrélée à une augmentation de la sorption du phénanthrène et à la baisse du taux de désorption (apparition d'une hystérèse de plus en plus prononcée en relation directe avec une baisse du ratio (O/C) (Kraaij *et al.*, 2001)). Les structures spécifiques de la MOS peuvent également influencer le comportement à la désorption des COH. Les carbones aromatiques (Gunasekara et Xing, 2003 ; Yang *et al.*, 2004), les carbones aliphatiques (Mao *et al.*, 2002; Salloum *et al.*, 2002), le black carbon (Cornelissen *et al.*, 2005a ; Chai *et al.*, 2006a ; Oen *et al.*, 2006c), la polarité (Kraaij *et al.*, 2001 ; Cornelissen *et al.*, 2005a), peuvent influencer le comportement à la désorption. Selon Chen *et al.* (2005), une corrélation positive existe entre la présence de groupement polaire sur la matière organique et les cinétiques de désorption.

A partir des données existantes dans la littérature, Birdwell *et al.* (2007) ont réuni les différentes constantes de désorption du premier ordre (k) afin de les confronter aux descripteurs généralement utilisés (la structure des géosorbants et leur interaction avec les composés). Ces auteurs ont ainsi comparé les constantes de désorption (k) à la solubilité aqueuse des contaminants, aux coefficients de partage K_{co} à la diffusivité en phase aqueuse et à la teneur en matière organique. Malgré l'ensemble des paramètres envisagés, cette étude n'a pas pu montrer de corrélations significatives entre les propriétés citées et les constantes de désorption. Selon ces auteurs, il est difficile d'expliquer les valeurs obtenues par une des caractéristiques intrinsèques du matériel sédimentaire et par les propriétés des composés ciblés.

Une étude comparable a été réalisée par Kukkonen *et al.* (2003). Cette étude interlaboratoires (7 laboratoires) proposait de déterminer les caractéristiques des sédiments affectant la désorption de composés préalablement dopés. Après modélisation des jeux de données par le modèle de désorption triphasique, les auteurs ont cherché à corréler les caractéristiques des sédiments aux constantes de désorption k_{rap} , k_{lent} , $k_{très\ lent}$. Les caractéristiques étudiées étaient : la teneur en carbone organique, en azote total, en suie, en matière organique extractible à la soude, en acides aminés, en acides aminés hydrolysables, en lignine, en lipides, en pigments et le ratio d'indice de maturation de la MO (E2/E3,

E4/E6²⁷). Cette étude a montré que les taux de désorption des HAP et du TCBP (3,4,3',4'-tetrachlorobiphényle) sont corrélés positivement aux concentrations sédimentaires en pigment et en lipides. Des corrélations au cas par cas ont également été trouvées. Par exemple, la désorption du benzo(a)pyrène a été positivement corrélée à la taille des particules >420 µm, mais aussi au ratio E4/E6. Selon Kraaij *et al.* (2001), la présence d'une matière organique avec un fort potentiel d'évolution est responsable des forts taux de désorption des contaminants hydrophobes dans les sédiments et ainsi des fractions rapidement désorbées.

En ce qui concerne la fraction lente, Chai *et al.* (2006a) ont observé des corrélations entre la teneur en matière organique condensée (BC) et la fraction lentement désorbable. Ainsi selon ces auteurs, plus la teneur en BC est grande, plus la fraction lentement désorbable d'un sédiment est importante. Dans le même ordre d'idée, Jonker *et al.* (2005) se sont intéressés aux cinétiques de désorption des COH provenant de la matière organique condensée. Contrairement à la matière organique relativement récente, la matière organique condensée présente des cinétiques de désorption extrêmement lentes. Ces mêmes auteurs ont déduit des constantes de désorption k_{rap} et k_{lent} respectivement, de l'ordre de $2,1.10^{-4}$ à $1,1.10^{-2} \text{ h}^{-1}$ et de $1,5.10^{-7}$ à $9,7.10^{-5} \text{ h}^{-1}$ pour quelques HAP avec moins de 1 % des contaminants rapidement désorbés.

1.2.2. La température

L'influence de la température sur les cinétiques de désorption est bien documentée (Cornelissen *et al.*, 1997b ; Werth et Reinhard, 1997 ; Johnson et Weber, 2001 ; Ten Hulscher *et al.*, 2004; Sormunen *et al.*, 2008 ; Sormunen *et al.*, 2009). La température est un facteur physico-chimique évident qui peut affecter aussi bien les processus chimiques que biologiques (Enell *et al.*, 2005). Il a été montré qu'une élévation de la température augmentait les taux de désorption (Cornelissen *et al.*, 1997b ; Werth et Reinhard, 1997 ; Johnson et Weber, 2001; Ten Hulscher *et al.*, 2004; Sormunen *et al.*, 2008; Sormunen *et al.*, 2009).

Selon Sormunen *et al.* (2008), cette observation peut être liée à une augmentation du nombre de sites de plus grande affinité. Il est également possible qu'une température plus importante altère la structure du matériel organique et ainsi augmente la diffusion des composés dans les sites responsables de la fraction $F_{très\ lent}$. Ainsi selon Pignatello *et al.* (2006), une augmentation de la température va

²⁷ E2, E3, E4 et E6 : sont les absorbances de la matière organique extraite à la soude à 250 (E2), à 365 (E3), à 465 (E4) et à 665 nm (E6) par spectrométrie UV-visible.

potentiellement accroître les mouvements des macromolécules (mouvement brownien) dans le matériel organique et peut ainsi changer le comportement de la sorption/désorption des composés. Cette hypothèse avait préalablement été énoncée par le Bœuf et Weber (2000) dans le cas des polymères synthétiques organiques, mais aussi pour de la matière organique naturelle.

1.2.3. Le vieillissement de la MO (phénomène d'ageing)

Il est supposé que pendant le vieillissement, les molécules se déplacent lentement vers les sites difficilement accessibles (notamment pour les microorganismes) de la matrice sédimentaire. La séquestration des COH dans la matière organique sédimentaire est supposée augmenter avec le temps. Ainsi, l'augmentation du temps de contact entre les contaminants et la MOS et l'évolution mêmes de la maturité de la MOS seraient responsables de la diminution des fractions rapidement désorbées. De fait, les contaminants seront de plus en plus encapsulés, de moins en moins désorbables et donc moins disponibles. Cette notion a déjà été développée dans le Chapitre I.

Les essais de désorption ont été principalement réalisés sur des sédiments dopés, puis extraits à des temps plus ou moins longs, allant de quelques jours (Zhou *et al.*, 2010) à plusieurs mois (Xu *et al.*, 2008). Ces essais réalisés à différents temps d'expérience présentent des tendances similaires : une baisse des constantes de désorption k_{rap} , k_{lent} , $k_{très\ lent}$, une augmentation de la fraction lentement désorbable et une diminution de la fraction rapidement désorbable. Le pourcentage que représente la fraction très lentement désorbable pour des sédiments âgés est généralement très important (supérieure à 50 %) (Ten Hulscher *et al.*, 2005 ; Sormunen *et al.*, 2008).

Il est raisonnable de supposer qu'avec le temps, les molécules peuvent s'attacher plus étroitement au carbone organique des sédiments. Cependant, jusqu'à présent aucun consensus n'existe pour expliquer ces observations. La présence d'une fraction $F_{très\ lentement\ désorbable}$ de plus en plus grande (en absolue), peut être liée à la présence et à la diversité de la densité de la matière organique dans les sédiments. De même, le compartiment $F_{très\ lentement}$ peut être thermodynamiquement plus favorable à une forte rétention des molécules hydrophobes (Sormunen *et al.*, 2008).

1.3. Comment mesurer les cinétiques de désorption des COH

La mesure des fractions disponibles des COH dans le contexte de sédiments contaminés est bien documentée. Les méthodes de mesures existantes se classent en deux catégories, les extractions par solvant (S/L) et les extractions en phase solide (SPE).

Les méthodes d'extraction par S/L font intervenir des solvants généralement peu agressifs comme le butanol. Plusieurs auteurs ont montré des corrélations entre les fractions biodégradables et les fractions extraites au butanol (Tang et Alexander, 1999 ; Lister et Alexander, 2002). Les méthodes d'extraction en phase solide utilisent de nombreuses phases ayant une forte affinité pour les composés hydrophobes. Parmi ces phases solides, nous pouvons citer la Cyclodextrine, le Tenax TA, les résines de type XAD, le polydiméthylsiloxane (PDMS) pour la technique SMPE (« Solid phase microextraction »), la silice greffée C₁₈ (Tableau 4-2).

Dans la littérature, les essais de désorption sont majoritairement effectués à partir du Tenax TA, de la résine XAD 2 et de la Cyclodextrine. La mesure de la désorption est généralement ensuite reliée à la mesure de la fraction (bio)accessible, en particulier pour le cas des essais effectués à partir de la Cyclodextrine.

Tableau 4-2 : Méthodes les plus couramment utilisés pour réaliser les essais de désorption

Méthode	Famille contaminant ciblée	Références
Tenax TA	HAP, PCB, Hexachlorobenzene, Pyrethroides, DDD, DDE (Pesticides)	Cornelissen <i>et al.</i> , 1997a et b; Cornelissen <i>et al.</i> , 1998; Kan <i>et al.</i> , 2000; Cornelissen <i>et al.</i> , 2001; Johnson <i>et al.</i> , 2001; Kukkonen <i>et al.</i> , 2003; Shor <i>et al.</i> , 2003; Reeves <i>et al.</i> , 2004; Saalfeld <i>et al.</i> , 2007; Zhu <i>et al.</i> , 2008; Guthrie et Musella, 2009; Sormunen <i>et al.</i> , 2010; Richardson et Aitken, 2011; Hu et Aitken, 2012 ; Schwab et Brack, 2007; You <i>et al.</i> , 2007; Xu <i>et al.</i> , 2008
XAD 4		Ghosh <i>et al.</i> , 2000a
XAD 2	HAP, Pesticides	Northcott et Jones, 2001; Loehr <i>et al.</i> , 2003; Sun <i>et al.</i> , 2003; Lei <i>et al.</i> , 2004; Chai <i>et al.</i> , 2006a et b; Chai <i>et al.</i> , 2007; Saalfeld <i>et al.</i> , 2007)
Cold fiber SPME	HAP	Haddadi <i>et al.</i> , 2009
hydroxypropyl- β -cyclodextrin (HPCD)	Pesticides, HAP, PCB	Saalfeld <i>et al.</i> , 2007 ; Reid <i>et al.</i> , 2000; Wong et Bidleman, 2010 ; Rhodes <i>et al.</i> , 2010
Disque C ₁₈	HAP	Hu et Aitken, 2012
Polyoxymethylene (POM)	HAP et Pesticides	Sormunen <i>et al.</i> , 2010

1.3.1. Le Tenax TA

Le Tenax est un polymère poreux à base de 2,6-diphényl-p-phénylènediamine oxyde et peut avoir différentes tailles de mailles allant de poudre très fine de 177 à 250 μm de diamètre (60-80 mesh) à des perles de 1 mm de diamètre (20-35 mesh). Cette résine polymérique a été utilisée dans le cadre de nombreux travaux. Ce matériau peut être considéré comme un échantillonneur passif en condition de non-équilibre. Les échantillonneurs en condition de non-équilibre sont ceux qui n'atteignent pas l'équilibre pour la période d'échantillonnage. Dans la phase initiale d'exposition, le taux de désorption des analytes des sédiments vers l'eau est considéré comme négligeable. Ainsi ce type de sorbant n'est limité ni par un équilibre ni par une charge maximale (Cornelissen *et al.*, 2001).

1.3.2. La résine XAD 2

La résine XAD-2 est copolymère de polystyrène-divinylbenzène réticulé, hydrophobe, de taille variable (20 à 60 mesh). Cette résine est largement utilisée pour adsorber les composés organiques solubles dans les effluents aqueux (Chai *et al.*, 2006a) et pour des opérations de fractionnement sur colonne. La résine XAD-2 se caractérise par une grande porosité, par une large distribution de taille de pores, par une grande surface spécifique, et par une structure non ionique chimiquement homogène qui la différencie de la plupart des autres adsorbants. La résine admet une bonne résistance physique et elle est stable à des températures inférieures à 200°C. Enfin, le fonctionnement de ce type de sorbant est comparable à celui du Tenax TA.

1.3.3. L'hydroxypropyl- β -cyclodextrin (HPCD)

L'Hydroxypropyl- β -cyclodextrine (dénommé HPCD ou cyclodextrine) possède une cavité hydrophile, mais contient également une cavité organique hydrophobe dans sa structure moléculaire. Ces molécules présentent des solubilités aqueuses élevées en raison d'une série de groupes fonctionnels hydroxyles sur l'enveloppe extérieure. Cela permet la formation d'un complexe d'inclusion dans l'eau entre la molécule de cyclodextrine et un composé organique de faible polarité (Swindell et Reid, 2006). Il a également été démontré que les molécules qui sont trop grandes pour former des complexes 1:1 avec la cyclodextrine peuvent former des complexes 1:2 d'inclusion. Dans ce cas, deux molécules de cyclodextrine forment une molécule hôte (Reid *et al.*, 2000). En raison de sa capacité à encapsuler sélectivement des molécules organiques dissoutes, ce qui est similaire à la limite de perméation membranaire de 9,5 Å (taille des pores), HPCD est adapté à l'échantillonnage dans des environnements avec des concentrations élevées en carbone organique dissous.

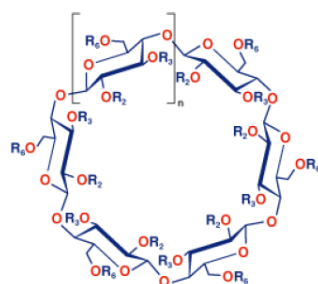


Figure 4-1 : Molécule de cyclodextrine (www.macherey-nagel.com)

2. Stratégie de l'étude

Afin d'estimer les quantités relarguées en HAP et en PCB, nous avons entrepris des essais de désorption en utilisant le Tenax TA sur cinq sédiments de composition différente (Chapitre II). Ce choix a été motivé d'une part par sa large utilisation dans des études similaires et d'autre part, car il doit prochainement être utilisé comme sorbant de référence dans une norme européenne qui va être finalisée d'ici quelques années. Par ailleurs, ces essais sont essentiellement utilisés afin d'estimer la fraction biodégradable des matériaux contaminés (sols, sédiments). Cependant, comme explicité dans le Chapitre I, (§ 4), ce type d'essai peut également fournir des informations importantes en termes de gestion des sédiments contaminés. Ces essais vont permettre de définir la fraction dite labile et (bio)accessible par opposition à la fraction récalcitrante, très fortement sorbée. Par ailleurs, afin d'évaluer l'influence du séchage sur la désorption des COH dans les sédiments, les essais ont également été effectués sur des sédiments maturés. L'évolution de l'émission sur le long terme s'accompagne d'une connaissance de l'évolution des différentes fractions au cours du temps.

Afin de mettre en perspective l'utilisation de cette méthode et des résultats correspondants, des exemples d'utilisation sont proposés à l'issue de ce chapitre dans le cadre d'une gestion plus fine et plus réaliste des sédiments contaminés.

3. Détermination des fractions accessibles et récalcitrantes

3.1. Méthode expérimentale

3.1.1. Préparation du Tenax TA

Les polymères Tenax TA 60-80 mesh (Supelco, Bellefonte, PA) ont été utilisés comme adsorbants sans seuil pour adsorber les HAP et les PCB dissous et émis en continu et établir un gradient de concentration entre les sédiments et la phase aqueuse. Avant l'utilisation, la résine Tenax TA a été nettoyée par une extraction Soxhlet avec de l'acétone/hexane 50:50 (v/v) pendant 24 h puis rincée avec du méthanol et séchée à l'air pendant une nuit.

3.1.2. Essai de désorption avec le Tenax TA

La quantité de Tenax TA dans les sédiments doit être 10 fois supérieure à la quantité de carbone organique dans les sols/sédiments afin de lier les COH au Tenax plutôt qu'à la matière organique (Subramaniam *et al.*, 2004). Une suspension est préparée en plaçant 2 g de sédiment humide et 80 ml d'une solution contenant 0,1 M d'azide de sodium (NaN_3) pour inhiber toute activité biologique, dans un flacon en verre de 100 ml. Une quantité de 0,4 g de Tenax TA est ajoutée à la suspension. Les flacons, recouverts d'une bande de Téflon, ont été positionnés sur un agitateur rotatif à 15 tpm. Le dispositif est maintenu à température constante (20°C) à l'abri de la lumière. Au temps t préalablement défini (compris entre 1 et 1464 h), les flacons ont été centrifugés pendant 15 min à 2800 tpm. La centrifugation permet de séparer les particules (en fond de flacon) et le Tenax TA (surnageant). Le lit de sorbants est retiré à l'aide d'une pompe à vide (cf. Figure 4-2). Le Tenax temporairement repris dans un bécher est alors transféré sur un tamis de maille où il est rincé à l'eau. Le Tenax est séché à l'air pendant 30 min à l'air libre.

Une nouvelle quantité de sorbant est ajoutée aux flacons. Les flacons sont de nouveau positionnés sur l'agitateur rotatif jusqu'au prochain temps de désorption. La cinétique de désorption a été réalisée sur 13 temps ; les prélèvements ont été effectués au temps $t = 1, 2, 4, 8, 18, 26, 46, 72, 144, 240, 408, 744, 1464$ heures.

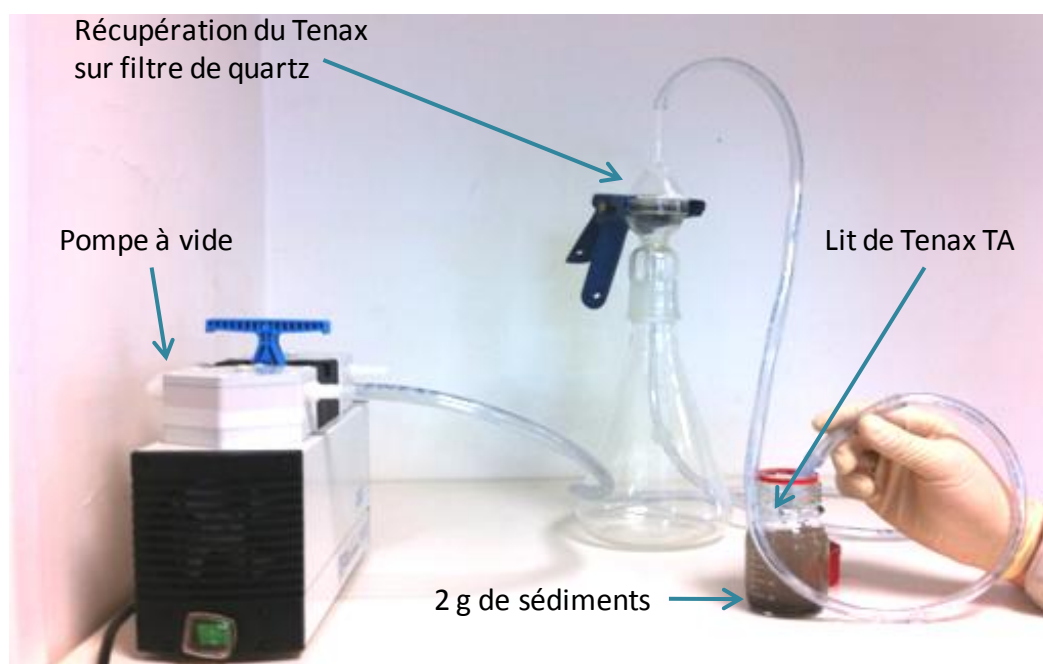


Figure 4-2 : Dispositif de récupération du Tenax TA pour les essais de désorption.

3.1.3. Extraction et analyse

Après séchage à l'air, les sorbants sont extraits dans trois bains consécutifs d'un mélange acétone/hexane 50/50 v/v. Les étalons de rendement (l'acénaphthylène- d_{10} , le pyrène- d_{10} et le pérylène- d_{12} pour les HAP et le PCB 30, PCB 145 et PCB 198 pour les PCB) sont ajoutés dans le premier bain. Les sorbants sont ensuite extraits au bain ultrasons pendant 30 min. Les extraits sont concentrés jusqu'à 500 μ l sous flux d'azote. Les étalons internes sont ajoutés. Les HAP et les PCB ont été analysés par chromatographie gazeuse (Agilent 6850) couplée à un spectromètre de masse tandem MS/MS (Agilent 7000).

Au temps $t=1464$ heures, les suspensions de sédiment sont séchées et extraites exhaustivement par ASE (Annexe II) afin d'établir les bilans de masse.

3.1.4. Modélisation des essais de désorption

Dans l'absolu, il n'est pas possible de connaître le nombre de compartiments et de constantes correspondantes pour le complexe polluant-sédiment. La sélection du nombre de fractions est un équilibre entre la quantité de données disponible et la capacité du modèle à représenter le jeu de

données. Dans notre cas, nous avons examiné les jeux de données selon les modèles empiriques à deux et trois domaines de sorption. Les ajustements sont conduits en minimisant le carré des différences entre les valeurs expérimentales et calculée de S_t/S_0 , et en imposant une somme des fractions égale à 1. Les deux modèles reproduisent correctement les données avec un coefficient de corrélation >0.9 . Cependant, le modèle à trois compartiments s'ajuste mieux aux données (coefficient de détermination >0.99 avec des écarts types plus faibles). Ainsi, pour des raisons d'uniformité, les données ont été modélisées grâce au modèle cinétique triphasique (Equation 4-3) fréquemment utilisé dans la littérature pour des essais d'une durée de l'ordre de 60 jours.

$$S(t)/S(0) = F_{\text{rapide}} \cdot e^{(-k_{\text{rapide}} \cdot t)} + F_{\text{lent}} \cdot e^{(-k_{\text{lent}} \cdot t)} + F_{\text{très lent}} \cdot e^{(-k_{\text{très lent}} \cdot t)} \quad \text{Equation 4-3}$$

Avec $S(t)$ et $S(0)$ respectivement les teneurs en contaminants organiques hydrophobes au temps $t(h)$ et au temps initial, F_{rapide} , F_{lent} , $F_{\text{très lent}}$, les fractions des contaminants présents dans les compartiments rapidement, lentement et très lentement désorbables et k_{rapide} , k_{lent} et $k_{\text{très lent}}$ (h^{-1}) les constantes de désorption des différents compartiments. Les bilans de masse ont été déterminés en comparant la quantité totale désorbée de contaminants à la quantité en contaminant présente à la fin de l'essai.

3.2. Résultats

3.2.1. Cas des sédiments frais

3.2.1.1. Extraction des COH par la résine Tenax TA

Les résultats des rendements d'extractions des HAP et des PCB pour les cinq sédiments sur les différents temps de prélèvement sont présentés par les Tableaux 4-3 et 4-4, respectivement.

Tableau 4-3 : Rendement d'extraction du Tenax TA pour les HAP.

	Rdt acénaphthylène- d ₁₀	Rdt pyrène- d ₁₀	Rdt pérylène- d ₁₂
Nbr. de valeurs utilisées	65	65	65
Minimum (%)	66	71	82
Maximum (%)	105	121	120
1er quartile (%)	78	85	96
Médiane (%)	85	91	102
3ème quartile (%)	94	96	109
Moyenne (%)	85	90	102
Variance (n-1)	87	91	77
Ecart-type (n-1)	9	10	9

Tableau 4-4 : Rendement d'extraction du Tenax pour les PCB.

	Rdt PCB 30	Rdt PCB 145	Rdt PCB 198
Nbr. de valeurs utilisées	65	65	65
Minimum (%)	65	82	78
Maximum (%)	105	123	117
1er quartile (%)	79	89	94
Médiane (%)	85	94	97
3ème quartile (%)	94	101	108
Moyenne (%)	86	96	100
Variance (n-1)	79	85	84
Ecart-type (n-1)	9	9	9

Les rendements d'extractions pour les HAP varient de 66 à 105%, de 71 à 121%, et de 82 à 120% pour l'acénaphthylène-d10, le pyrène-d10 et le pérylène-d12, respectivement. Les rendements d'extraction pour les PCB varient de 65 à 105%, de 82 à 123% et de 78 à 117% pour le PCB 30, PCB 145 et PCB 198, respectivement. Les étapes de reconcentration des échantillons, évaporateur rotatif puis évaporation terminale sous azote, sont potentiellement les causes des rendements les plus bas observés pour les composés les plus légers.

Malgré quelques rendements d'extraction faibles (minimum) ou élevés (maximum), les valeurs des rendements sont regroupées autour de la moyenne.

Les bilans de masse varient entre 76 et 116% pour les HAP et de 86% à 109% pour les PCB. Le bilan de masse a été calculé à partir de la somme des fractions extraites par le Tenax pour les différents temps ajoutée à la quantité de contaminants extraite à la fin des essais (ASE) divisée par la quantité totale initialement présente dans le sédiment. La Figure 4-3 présente le pourcentage extrait en HAP par le Tenax TA après 1464 heures d'expérimentation pour les cinq sédiments.

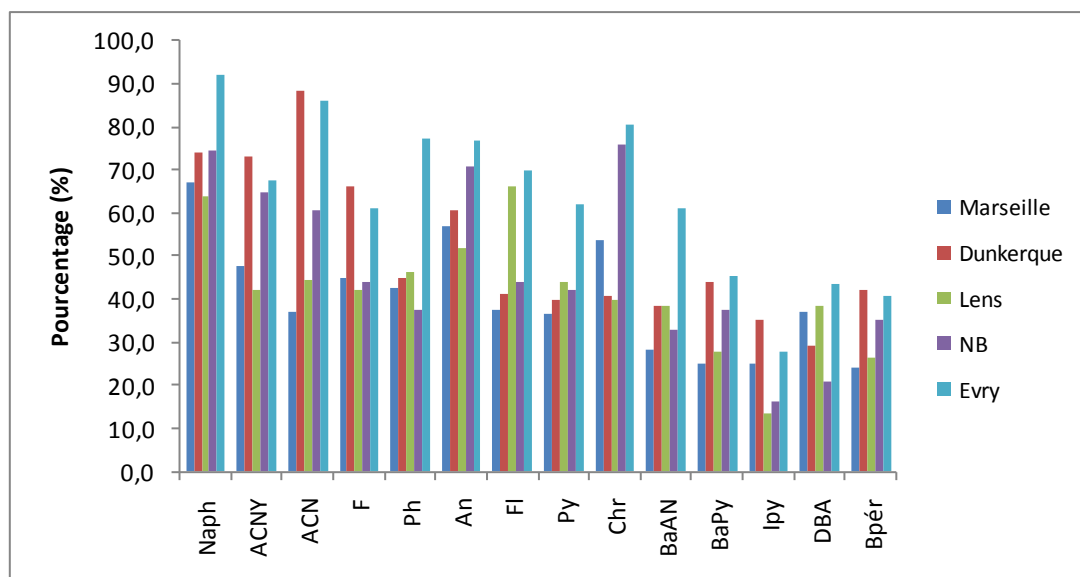


Figure 4-3 : Pourcentage de HAP extrait par le Tenax TA des sédiments de Marseille (■), de Dunkerque (■), de Lens (■), de NB (■) et d'Evry (■) pour 1464 heures d'expérimentation.

Les taux d'extractions par le Tenax TA des HAP différents d'un sédiment à l'autre. Les taux d'extraction des contaminants dans les sédiments varient de 13 % (Indéno [1,2,3,c,d] pyrène – Lens) à 92 % (Naphtalène – Evry). Pour les HAP, le sédiment d'Evry présente les taux d'extraction les plus élevés, par opposition au sédiment de Marseille. Des résultats comparables (résultats non présentés) ont été obtenus pour les PCB. Pour 1464 heures d'extraction par du Tenax TA, les taux d'extraction varient de 33% (PCB 153 - Marseille) à plus de 80% (PCB 52 - Evry). Comme précédemment, le sédiment d'Evry, malgré ses faibles concentrations en PCB, présente les plus hauts taux d'extraction par opposition au sédiment de Marseille.

Les différences observées au niveau des taux d'extraction peuvent potentiellement être expliquées par (i) des constantes d'échange (k_{rap} , k_{lent} , et $k_{très\ lent}$) plus élevées (cas d'Evry) et par (ii) une plus faible disponibilité des contaminants (cas sédiment de Marseille – cf. Chapitre V).

3.2.1.1.1. Quantités extraites par les essais Tenax TA

Lors de la mise en contact d'une suspension de sédiment contaminé et du Tenax TA, les quantités de HAP ou de PCB désorbées du sédiment et adsorbées sur la résine augmentent avec le temps. Plusieurs cas de Figure se présentent : (i) de grandes quantités de contaminants sont désorbées en peu de temps (temps de contact entre 30 min et 780 min) puis on observe une diminution de la désorption pour des

temps de contact plus longs (Figure 4-4, A), (ii) les quantités vont s'intensifier avec le temps de contact jusqu'à ce que le temps de résidence du Tenax TA ne semblent plus influencer la quantité désorbée ($\log K_{ow} > 5$) (Figure 4-4, B).

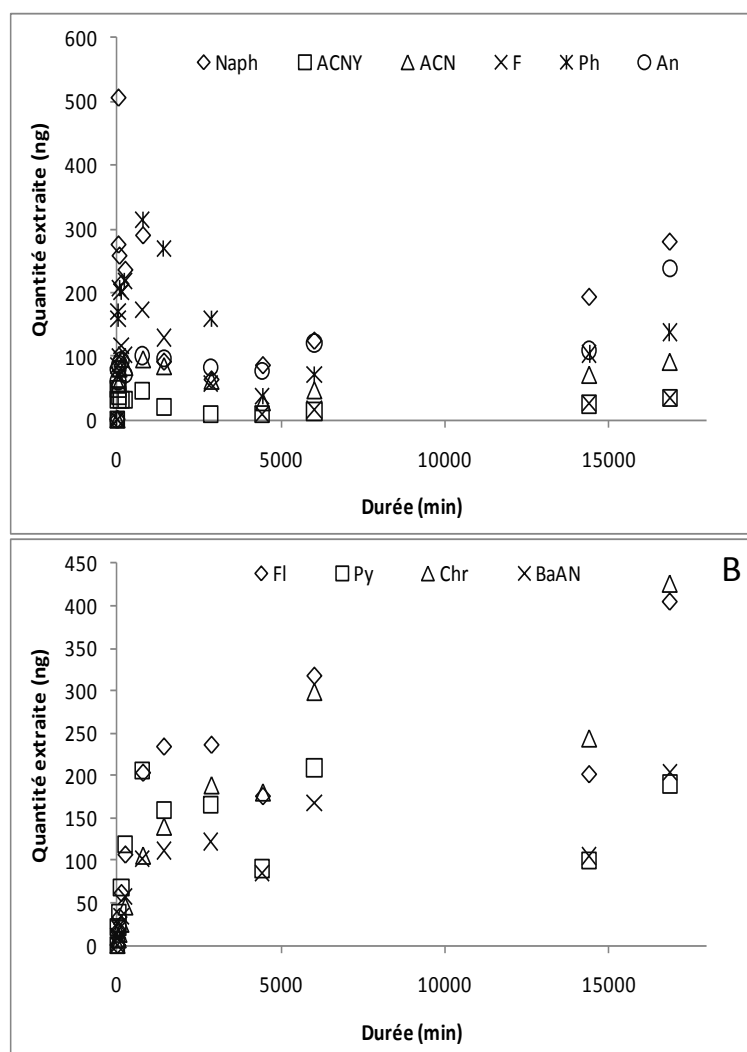


Figure 4-4 : Quantité extraite de HAP en fonction de la durée de l'expérimentation pour le sédiment NB. Figure A pour les HAP avec un $\log K_{ow} < 4,6$ et Figure B pour les HAP avec un $\log K_{ow} > 4,6$.

Dans l'ordre décroissant, les sédiments de Lens, NB, Marseille, Dunkerque et Evry présentent les plus fortes quantités désorbées en HAP. Ces résultats sont en accord avec la concentration totale en HAP observée dans les sédiments. Le même constat peut être fait pour les PCB. Les sédiments présentant

les plus hauts niveaux de contaminations, sont ceux qui ont relargués le plus de PCB lors des essais de désorption. La Figure 4-5 présente les teneurs cumulées en HAP et PCB pour les 5 sédiments.

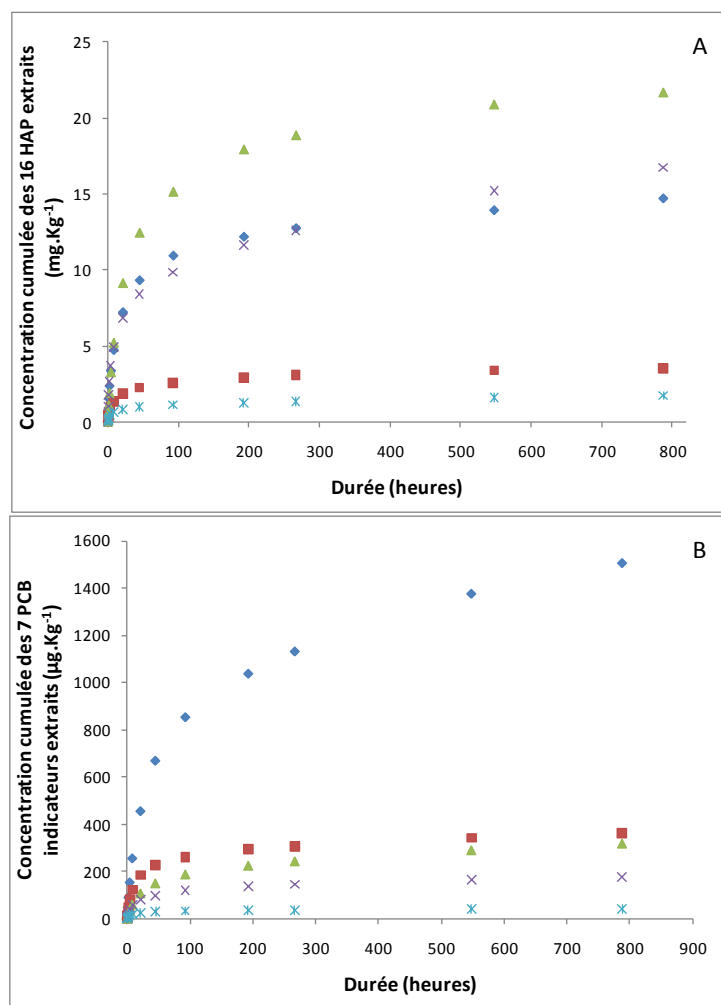


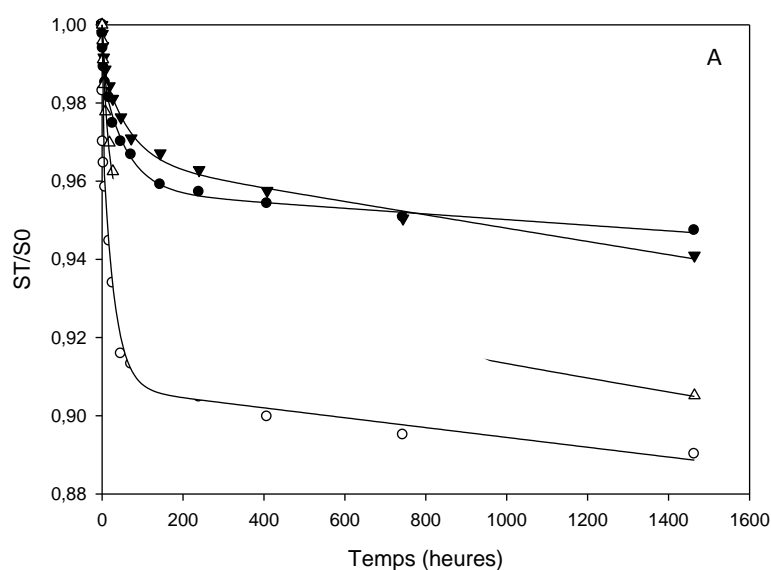
Figure 4-5 : Teneurs cumulées en HAP (A) et en PCB (B) désorbées des sédiments de Marseille (●), de Dunkerque (■), de Lens (▲), de NB (×) et d'Evry (✕) par des extractions au Tenax TA.

Plus de 50 % de la quantité des HAP est désorbée entre 21 et 44 heures. Pour les PCB, 50 % de la quantité des PCB est extraite entre 8 et 21 heures pour le sédiment de Dunkerque et Evry, entre 21 et 44 heures pour le sédiment de NB et de 44 à 92 heures pour les sédiments de Marseille et de Lens. Des résultats similaires ont été obtenus par Barnier (2009). Ce dernier a montré que pour des durées d'expériences inférieures à 50 heures, près de 40 à 60 % de la quantité des HAP a été désorbée. De 0 à 50 heures, en moyenne, la quantité de contaminants en HAP et en PCB désorbée suit une tendance quasi linéaire. Le temps nécessaire pour atteindre la transition entre la phase rapidement désorbable et la phase lentement/très lentement désorbable dépend des sédiments et des contaminants.

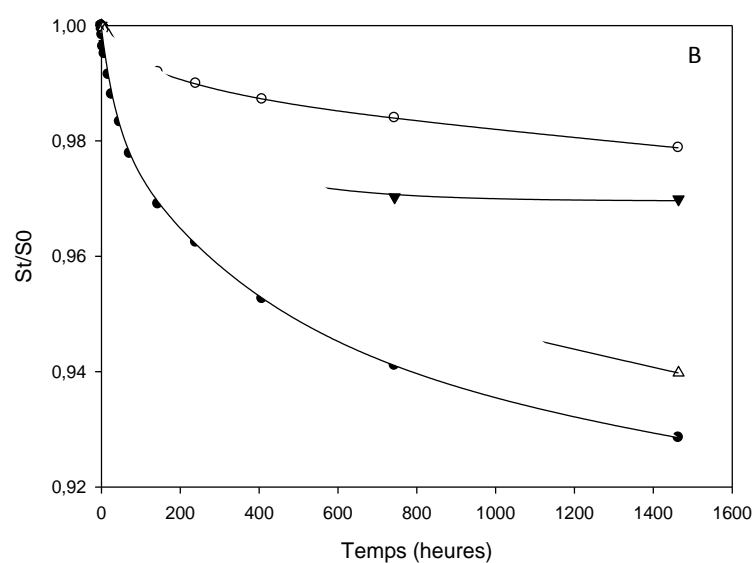
Dans l'idée de déterminer seulement la fraction rapidement désorbée, Brandt *et al.* (2012) ont proposé des tests basés sur des extractions comprises entre 6 et 24 heures. Selon Cornelissen *et al.* (1997a), l'estimation de la fraction rapidement désorbable doit se baser sur des tests de 6 heures plutôt que de 30 heures. En effet, pour des durées plus importantes, les auteurs montrent qu'une partie substantielle de la fraction faiblement désorbable est adsorbée sur le Tenax TA. Cependant, des travaux menés par Yang *et al.*, (2008) contestent l'utilisation de cette méthode, qui selon eux, conduit à une évaluation imprécise de la fraction rapidement désorbable. A ce jour, et c'est regrettable, aucune méthode essayée n'a été normalisée.

3.2.1.1.2. Modélisation des jeux de données

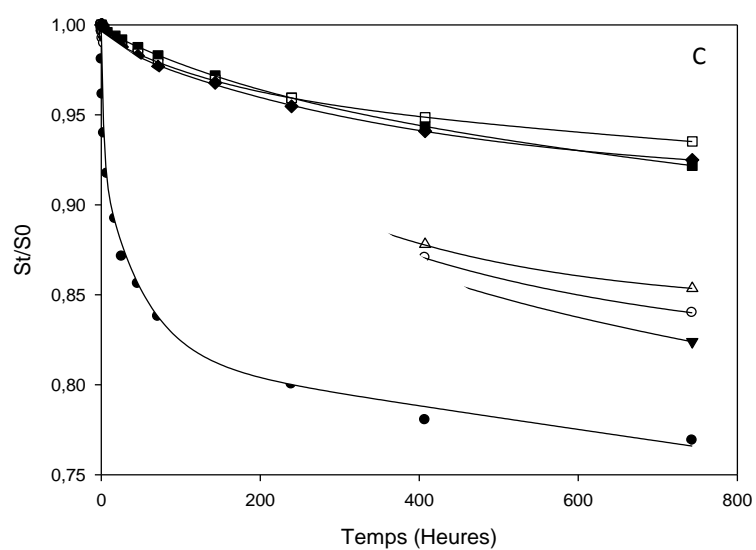
Les jeux de données obtenues pour les cinq sédiments ont été modélisés selon l'Equation 4-3 par le logiciel Sigmaplot® version 11 (Scientific computing, USA). Quelques modélisations des cinétiques de désorption obtenues sont présentées dans la Figure 4-6, pour quelques HAP (A et B) et PCB (C) du sédiment de NB.



Fluorène (●), Pyrène (○), Chrysène (▼), Benz [a] anthracène (Δ)



Benzo[a]pyrène (●), Indéno [1,2,3-cd] pyrène (○), Dibenz [a,h] anthracène (▼), Benzo [g,h,i] pérylène (Δ)



PCB 28 (●), PCB 52 (○), PCB 101 (▼), PCB 118 (Δ), PCB 138 (□), PCB 153 (■), PCB 180 (◆)

Figure 4-6 : Modélisation des cinétiques de désorption par du Tenax TA pour quelques HAP et PCB pour le sédiment de NB.

La description des cinétiques de désorption par le modèle à trois compartiments est remarquable. En effet, les coefficients de corrélations pour l'ensemble des données sont supérieurs à 0,99.

3.2.1.2. Description des paramètres du modèle de désorption à trois compartiments

3.2.1.2.1. Description des cinétiques de désorption

Les Tableaux 4-5 et 4-6 présentent les constantes de désorption obtenues à partir de l'ajustement des cinétiques de désorption des HAP et des PCB pour les cinq sédiments avec le modèle à trois compartiments. Les HAP ont été regroupés en termes de condensation, noyaux de 2 à 6 cycles condensés.

Tableau 4-5 : Constantes de désorption pour le compartiment rapidement désorbables pour les HAP selon les cinq sédiments étudiés.

	$k_{rap} (h^{-1})$				
	Marseille	Dunkerque	Lens	NB	Evry
2 cycles	1,3	1,29	1,79	1,45	1,21
3 cycles	0,71	0,82	0,38	0,61	0,81
4 cycles	0,12	0,11	0,15	0,07	0,17
5 cycles	0,03	0,06	0,06	0,08	0,06
6 cycles	0,03	0,04	0,02	0,04	0,04

Tableau 4-6 : Constantes de désorption pour le compartiment rapidement désorbables pour les PCB selon les cinq sédiments étudiés.

	$k_{rap} (h^{-1})$				
	Marseille	Dunkerque	Lens	NB	Evry
PCB 28	0,38	0,69	0,22	0,3	0,48
PCB 52	0,28	0,21	0,12	0,46	0,32
PCB 101	0,54	0,28	0,06	0,54	0,23
PCB 118	0,46	0,17	0,09	0,28	0,19
PCB 153	0,04	0,07	0,04	0,14	0,13
PCB 138	0,03	0,08	0,8	0,8	0,14
PCB 180	0,05	0,05	0,01	0,09	0,05

Les constantes de désorption représentent des cinétiques de transfert des HAP et des PCB du sédiment vers le Tenax. Pour le cas des constantes de désorption k_{rap} , les valeurs varient de 1,79 (Lens) à $0,02 \text{ h}^{-1}$ (Lens) et de 0,69 (Dunkerque) à $0,01 \text{ h}^{-1}$ (Lens), respectivement pour les HAP et les PCB. Pour les HAP à plus de deux cycles benzéniques, les constantes de désorption k_{rap} sont faibles et comparables pour les cinq sédiments. La Figure 4-7 montre que pour les HAP comme pour les PCB, le k_{rap} diminue lorsque l'hydrophobicité augmente.

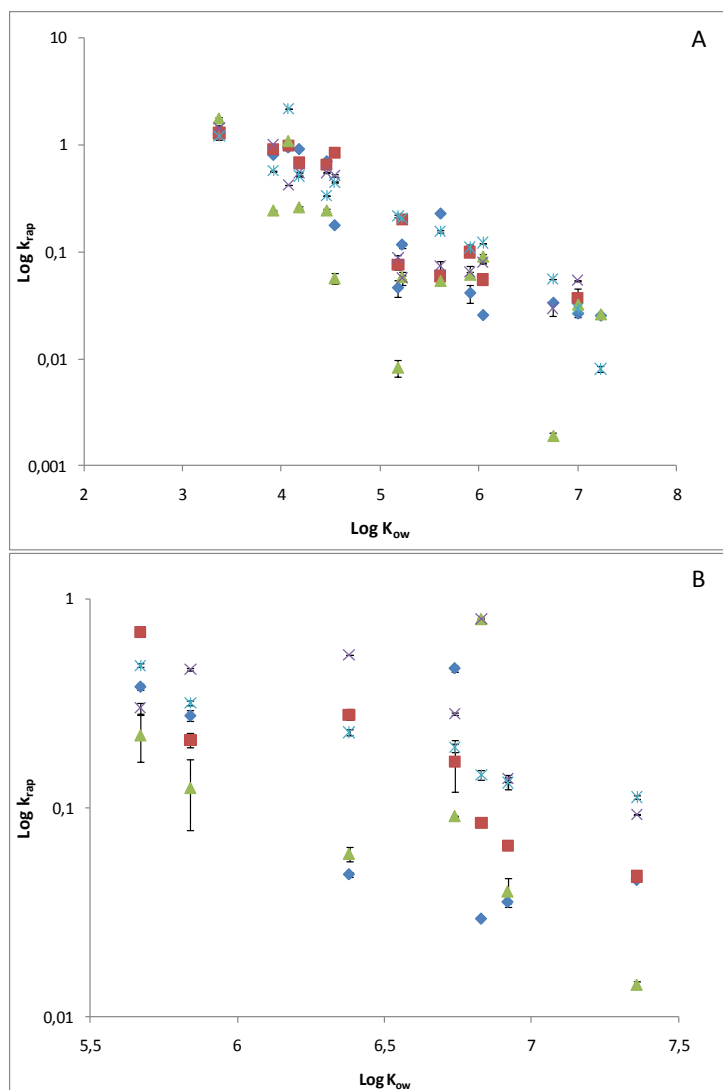


Figure 4-7 : Représentation des constantes de désorption ($\log k_e$) pour le compartiment rapidement désorbables en fonction du $\log K_{ow}$ pour les sédiments de Marseille (●), de Dunkerque (■), de Lens (▲), de NB (×) et d'Evry (*). Le graphique A présente les résultats pour les HAP et le graphique B pour les PCB

Ainsi, au vu de la Figure 4-7, il apparaît difficile de classer les sédiments en fonction des constantes de fractions rapidement désorbables. Plusieurs processus entrent en jeu et il est difficile d'estimer l'influence de l'un par rapport à l'autre. Trois explications/hypothèses peuvent être mises en avant pour commenter les résultats obtenus.

- (1) La présence de matière organique amorphe, de substances humiques labiles se traduira par des désorptions plus rapides et complètes que celles des matériaux riches en matière organique condensée. En outre, les matières organiques condensées peuvent contenir des pores de taille nanométrique qui fournissent des sites de complexation pour adsorber fortement les solutés (Pignatello et Xing, 1996 ; Xing et Pignatello, 1997), réduisant ainsi le taux de désorption. Les taux de diffusion dans les polymères vitreux sont généralement beaucoup plus lents que dans les polymères caoutchouteux (Jonhson *et al.*, 2001) ;
- (2) La présence de concentration élevée en contaminant au sein d'un sédiment se traduit par des constantes de désorption plus élevées qu'au niveau d'un sédiment présentant des niveaux de contamination plus faibles. En supposant qu'il y ait une distribution des sites de sorption associée à la MO (Jonhson *et al.*, 2001), les sites d'énergie plus élevée peuvent être occupés de manière préférentielle. Ainsi, à des niveaux de contamination faibles (ou plus bas), un pourcentage plus élevé de molécules pourra s'adsorber aux sites d'énergies élevées, ce qui se traduira vraisemblablement par l'observation de constantes de désorption plus lentes. Alternativement, la diffusion des solutés à travers les matrices de la MO peut être dépendante de la concentration. D'une manière analogue à celle de la diffusion à travers les polymères synthétiques vitreux, des taux de diffusion sont plus élevés pour des concentrations importantes (Pignatello et Xing, 1996). En outre, des concentrations élevées de COH peuvent expanser la matière organique, ce qui la rend plus flexible et permet ainsi de faciliter la diffusion des solutés (Pignatello et Xing, 1996 ; Young et Weber, 1995) ;
- (3) L'âge de la contamination peut également influencer les cinétiques de désorption. Ainsi plus une contamination est âgée, plus les constantes de désorption sont faibles (Jonhson *et al.*, 2001 ; Wang *et al.*, 2012 ; Xu *et al.*, 2008).

Dans le cas de nos sédiments, il est relativement difficile d'interpréter les résultats obtenus. Si l'on considère l'explication (1), le sédiment d'Evry devrait présenter les plus fortes valeurs de constantes de désorption. Selon l'explication (2), le sédiment de Lens, suivi par le sédiment de Marseille devrait

présenter les plus fort k_{rap} . En considérant l'explication (3), ce sont les sédiments de NB, suivis par les sédiments de Lens, qui devraient présenter les k_{rap} les élevés. Or dans le cas présent, les résultats sont disparates et dans certains cas les k_{rap} les plus élevés sont obtenus pour :

- le sédiment d'Evry (HAP à 4 cycles et pour le PCB 138) ;
- le sédiment de Lens (HAP à 2 cycles) ;
- le sédiment de Marseille (PCB 101 et 118) ;
- le sédiment de NB (HAP à 5 cycles et pour le PCB 52, 153, 138 et 180)

Ainsi, il est difficile d'expliciter les observations (k_{rap}) au vu des caractéristiques qui tendent vers des résultats opposés. Par ailleurs, des analyses en composantes principales (ACP) ont été menées en considérant la fraction de carbone organique, les fractions d'acides humiques (dont l'humine, les acides fulviques, neutres, hydrophiles et humiques), la fraction de Black Carbon, la quantité en contaminants totaux en HAP, PCB, HCT, et la granulométrie. Les résultats des ACP réalisés (graphiques non présentés) ne permettent pas d'expliciter convenablement les k_{rap} obtenus. La caractérisation effectuée n'a pas permis de mettre en évidence les facteurs pertinents qui ont un impact sur les processus de transport des COH.

Les résultats obtenus pour les constantes de désorption des fractions lentement et très lentement désorbables sont présentés ci-après pour les HAP et les PCB (Tableaux 4-7 et 4-8).

Tableau 4-7 : Constantes de désorption pour le compartiment lentement et très lentement désorbables pour les HAP selon les cinq sédiments étudiés.

	$k_{lent} (10^{-2} h^{-1})$					$k_{très lent} (10^{-4} h^{-1})$				
	Marseille	Dunkerque	Lens	NB	Evry	Marseille	Dunkerque	Lens	NB	Evry
2 cycles	13,92	13,16	14,05	13,01	13,48	8	5	4	8	19
3 cycles	7,49	8,58	4,12	5,32	9,18	1,29	6,19	0,69	4,59	8
4 cycles	1,32	2,77	2,91	0,65	4,22	1,59	0,45	0,42	5,25	9,25
5 cycles	0,24	0,62	0,24	0,72	1,55	0,77	1	0,77	3	3
6 cycles	0,23	0,38	0,4	0,66	0,53	1,29	0,83	0,5	2	0,06

Tableau 4-8 : Constantes de désorption pour le compartiment lentement et très lentement désorbables pour les PCB selon les cinq sédiments étudiés.

	$k_{\text{lent}} (10^{-2} \text{ h}^{-1})$					$k_{\text{très lent}} (10^{-4} \text{ h}^{-1})$				
	Marseille	Dunkerque	Lens	NB	Evry	Marseille	Dunkerque	Lens	NB	Evry
PCB 28	3,18	6,52	0,38	0,6	4,12	0,9	0,8	0,93	0,82	0,2
PCB 52	2,14	1,86	1,08	1,93	2,81	0,09	0,9	0,1	0,5	0,9
PCB 101	3,31	2,51	0,53	3,31	1,87	0,5	0,2	0,7	0,5	0,8
PCB 118	3,51	1,36	0,88	0,19	1,68	0,3	0,1	0,5	0,6	0,4
PCB 153	0,23	0,56	0,41	1,21	1,14	0,05	0,2	0,3	0,1	0,5
PCB 138	0,13	0,67	0,81	14,81	0,38	0,02	0,2	0,7	0,32	0,5
PCB 180	0,39	0,38	0,09	0,73	0,38	0,03	0,01	0,01	0,01	0,01

Les constantes de désorption des HAP et des PCB du compartiment lentement désorbable sont respectivement de 5 à 148 fois et de 4 à 24 fois supérieures au compartiment rapidement désorbable. Des résultats similaires ont été obtenus pour les HAP (Jonhson *et al.*, 2001 ; Jonker *et al.*, 2005) et pour les PCB (Ten Hulscher *et al.*, 1999 ; Van Noort *et al.*, 2003). De même, le ratio $k_{\text{très lent}}/k_{\text{rap}}$ varie entre 3 et 5 ordres de grandeur pour les HAP et entre 3 et 4 ordres de grandeur pour les PCB. En d'autres termes, les constantes de désorption pour les fractions lentement et très lentement désorbées sont comprises entre 81 h (3,4 jours) et 9601 h (400 jours) pour les HAP et 118 h (5 jours) et 116146 h (4839 jours) pour les PCB. Ainsi, les fractions dites très lentement désorbables sont considérées comme récalcitrantes. Le terme « récalcitrante » fait référence à des cinétiques de désorption très lentes pour des concentrations très faibles et en aucun cas à une absence totale d'émission.

3.2.1.2.2. Description des fractions rapidement, lentement et très lentement désorbées

Les Figures 4-8 et 4-9 présentent les différentes distributions obtenues (F_{rapide} , F_{lent} et $F_{\text{très lent}}$) pour les cinq sédiments.

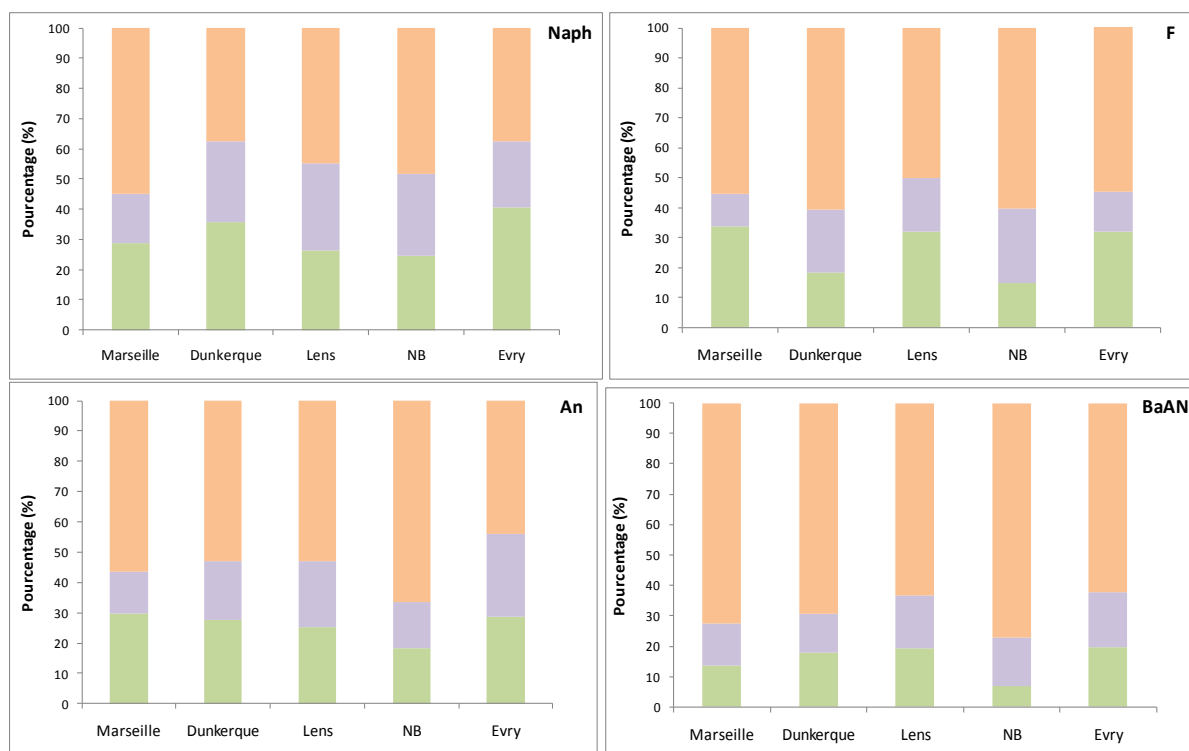


Figure 4-8 : Distribution de quelques HAP sur les fractions rapidement (■), lentement (■) et très lentement (■) désorbées pour les cinq sédiments étudiés. Avec Naph pour le naphthalène, F pour le fluorène, An pour l'anthracène et BaAN pour le benzo[a]anthracène.

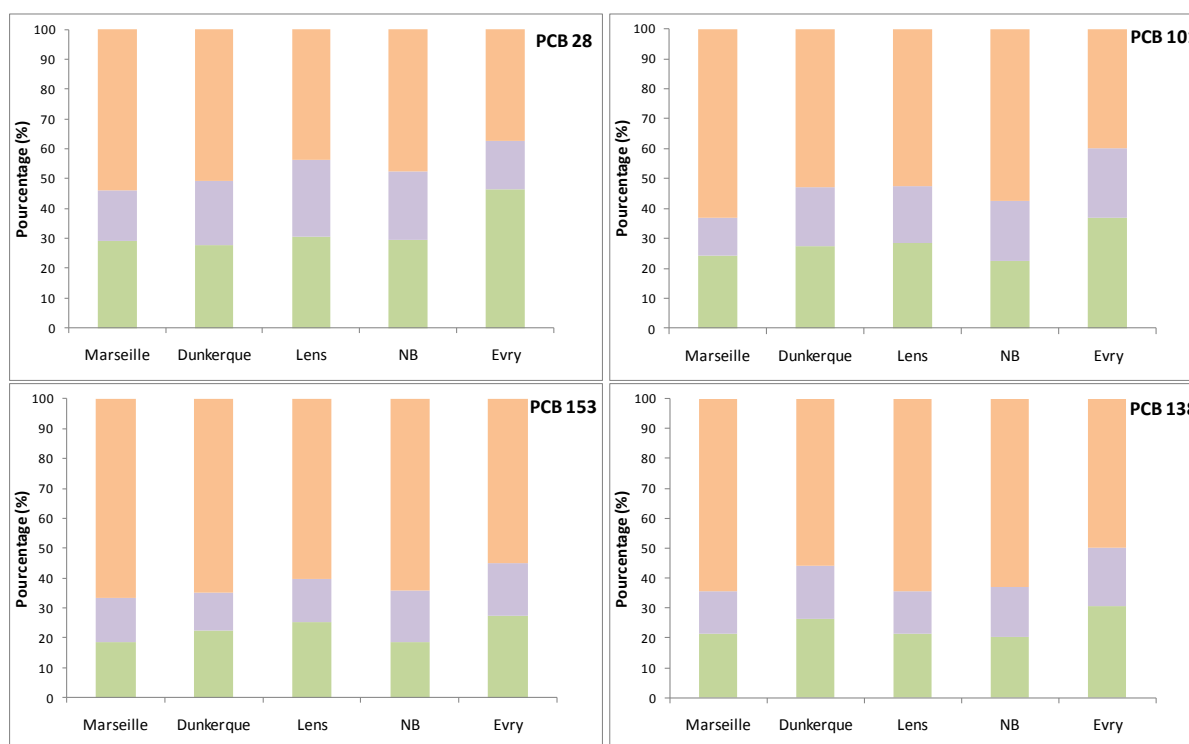


Figure 4-9 : Distribution de quelques PCB sur les fractions rapidement (■), lentement (■) et très lentement (■) désorbées pour les cinq sédiments étudiés.

D'après les Figures 4-8 et 4-9, le sédiment d'Evry présente les fractions rapidement désorbables les plus importantes pour tous les HAP et les PCB. Les distributions des composés entre les fractions rapidement, lentement et très lentement désorbées varient nettement d'un sédiment à l'autre (Tableaux 4-9 et 4-10). Globalement, c'est le sédiment de NB qui a la plus faible part des fractions rapidement désorbées, aussi bien pour les HAP que les PCB. Les valeurs minimales et maximales observées pour les cinq sédiments sont conformes à la littérature. Les résultats obtenus dans notre étude sont comparés à quelques valeurs de la littérature (Tableaux 4-9 et 4-10).

Tableau 4-9 : Fractions minimales et maximales des HAP rapidement désorbée en comparaison avec des valeurs de la littérature.

	Fraction rapidement désorbée		
	Min	Max	Littérature
Naph	0,25 (NB)	0,41 (Evry)	0,42 ^d
ACNY	0,19 (Lens)	0,34 (Evry)	
ACN	0,21 (NB)	0,39 (Evry)	0,40-0,76 ^d
F	0,14 (NB)	0,32 (Evry)	0,19-0,26 ^b ; 0,91 ^c ; 0,78-0,79 ^d ;
Ph	0,12 (NB)	0,35 (Evry)	0,12-0,75 ^b ; 0,01-0,35 ^c ; 0,44-0,51 ^d ; 0,14-0,54 ^e
An	0,18 (NB)	0,28 (Evry)	0,76 ^a ; 0,23-0,26 ^b ; 0,39-0,55 ^d
Fl	0,10 (NB)	0,27 (Evry)	0,60 ^a ; 0,27-0,70 ^b ; 0,26-0,27 ^d
Py	0,14 (NB)	0,33 (Evry)	0,64 ^a ; 0,29-0,71 ^b ; 0,20-0,25 ^d ; 0,14-0,71 ^e
Chr	0,13 (NB)	0,22 (Evry)	0,16-0,40 ^b ; 0,17-0,18 ^d
BaAN	0,06 (NB)	0,19 (Evry)	0,17-0,42 ^b ;
BaPy	0,07 (NB)	0,16 (Lens)	0,08-0,13 ^b ; 0,19-0,22 ^d
Ipy	0,08 (NB)	0,15 (Evry)	
DBA	0,08 (Mars)	0,22 (Evry)	0,17-0,21 ^d
Bpér	0,03 (Mars)	0,12 (Evry)	0,06-0,18 ^d

^aCornelissen *et al.*, 1997a ; ^bCornelissen *et al.*, 2001 ; ^cJonhson *et al.*, 2001 ; ^dZhu *et al.*, 2008 ; ^eZhou *et al.*, 2010

Tableau 4-10 : Fractions minimales et maximales des PCB rapidement désorbée en comparaison avec des valeurs de la littérature.

	Fraction rapidement désorbée		
	Min	Max	Littérature
PCB 28	0,27 (Dunk)	0,46 (Evry)	0,11-0,19 ^b ; 0,19-0,21 ^c
PCB 52	0,26 (Mars)	0,41 (Evry)	0,46-0,52 ^c
PCB 101	0,22 (NB)	0,37 (Evry)	0,18-0,35 ^b ; 0,43-0,55 ^c
PCB 118	0,23 (NB)	0,31 (Evry)	0,34 ^a ; 0,36-0,62 ^b
PCB 153	0,18 (NB)	0,27 (Evry)	0,14-0,16 ^b ; 0,44-0,54 ^c
PCB 138	0,20 (NB)	0,31 (Evry)	0,09-0,13 ^b ; 0,43-0,56 ^c
PCB 180	0,15 (NB)	0,25 (Evry)	

^aCornelissen *et al.*, 1997a ; ^bTen Hulscher *et al.*, 1999 ; ^cCornelissen *et al.*, 2001

Les différences observées peuvent être reliées aux propriétés des sédiments telles que la taille des particules, la porosité, le carbone organique total, le Black Carbon et la teneur en hydrocarbures totaux. De plus, le niveau et l'origine de la contamination peuvent influencer le transfert de masse dans l'eau porale (Birdwell *et al.*, 2007). Plusieurs études ont cherché à déterminer les paramètres clés permettant de comprendre et de modéliser les valeurs obtenues par les essais en laboratoire (Birdwell *et al.*, 2007). Les résultats de ces études montrent que les composés avec des coefficients de partage (concentration en phase solide/concentration en phase liquide à l'équilibre) élevés présentent des fractions lentement désorbables plus importantes que ceux avec des coefficients de partage plus faibles (cf. Chapitre V). Dans le cas de la présente étude, ces conclusions s'avèrent vérifiées pour les HAP, mais également pour les PCB. Egalement, pour un même sédiment, les fractions très faiblement désorbables semblent augmenter avec l'hydrophobicité des molécules. Dans le cas des HAP, pour les composés avec des log K_{ow} compris entre 5,11 et 7,23 et entre 4,18 et 5,18, et inférieure à 4,18, respectivement plus de 78 %, 65 % et 59 % sont considérés comme des fractions récalcitrantes. Pour les PCB, les composés avec un log K_{ow} compris entre 7,66 et 6,74 et inférieure à 6,74 sont respectivement présents à plus de 69 % et 54 % dans les fractions récalcitrantes. Des résultats similaires ont été observés par Cornelissen *et al.* (1997a).

3.2.1.3. Synthèse

A ce jour, les mécanismes responsables des constantes de désorption ne sont pas élucidés malgré la prise en compte de nombreux paramètres comme la teneur en MO amorphe ou condensée, la texture des sédiments, le diamètre des grains, la porosité, l'âge de la pollution, la composition de la solution, la diffusion aqueuse et la solubilité des composés (Birdwell *et al.*, 2007). Ceci soulève la question de la fiabilité des modèles utilisés. Aucune association n'a été trouvée entre les paramètres cités et la valeur des k_{rap} . Selon Cornelissen *et al.* (1998), la difficulté d'interprétation, est potentiellement liée à l'utilisation des modèles TFRC/THFRC qui ne présentent pas de sens physique et qui ne peuvent être que des algorithmes d'ajustement commodes permettant de caractériser des ensembles volumineux de données grâce à quelques paramètres. Bien que dans la majorité des cas, la modélisation des données soit largement acceptable, les modèles TFRC/THFRC ne peuvent pas décrire de façon réaliste les mécanismes de désorption des COH. Selon Birdwell *et al.* (2007), la difficulté de compréhension des mécanismes est liée à la trop grande simplicité des modèles utilisés. En effet ces derniers ne peuvent représenter les mécanismes de désorption avec précision. Il se peut par exemple que les processus de désorption rapides ou lents soient imbriqués les uns dans les autres et non successifs comme l'expriment les équations de premier ordre. A ce jour, les processus de désorption des COH semblent bien plus complexes que ceux représentés par les modèles de désorption.

D'un autre point de vue, l'utilisation de modèle TFRC permet de caractériser finement le sédiment en termes de bioaccessibilité. La fraction rapide a été mainte fois reconnue comme la fraction potentiellement biodégradable (You *et al.*, 2007). Les fractions lentement et très lentement désorbables sont reconnues comme étant récalcitrantes. Dans le cas des sédiments étudiés, plus de 50 % de la quantité totale en contaminants apparaît être fortement sorbée sur les matrices sédimentaires et donc très faiblement disponible. Ces conclusions entraînent plusieurs implications qui seront discutées dans les paragraphes suivants (cf. § 3.2.3).

3.2.2. Comparaison entre sédiments frais et maturés

Les essais sur sédiments maturés ont été réalisés sur les sédiments de Marseille, Lens et Evry au temps $t=540$ j, après avoir été maintenus entre 40 et 60 % de la capacité de rétention afin d'évaluer l'influence des changements de conditions de stockage des sédiments sur les constantes de désorption et sur la distribution des fractions rapidement, lentement et très lentement désorbées.

Le mode opératoire, les méthodes analytiques et la modélisation des données sont identiques à ceux utilisés pour les sédiments frais.

3.2.2.1. Comparaison des quantités désorbées

Les graphiques de la Figure 4-10 comparent, pour les sédiments frais et maturés, les quantités cumulées rapportées à la masse de sédiments introduits dans les pots. Les temps d'échantillonnage du Tenax sont légèrement différents entre les essais sur sédiments frais et maturés. Le temps total d'extraction varie de 787 à 747 heures, respectivement pour les sédiments frais et maturés.

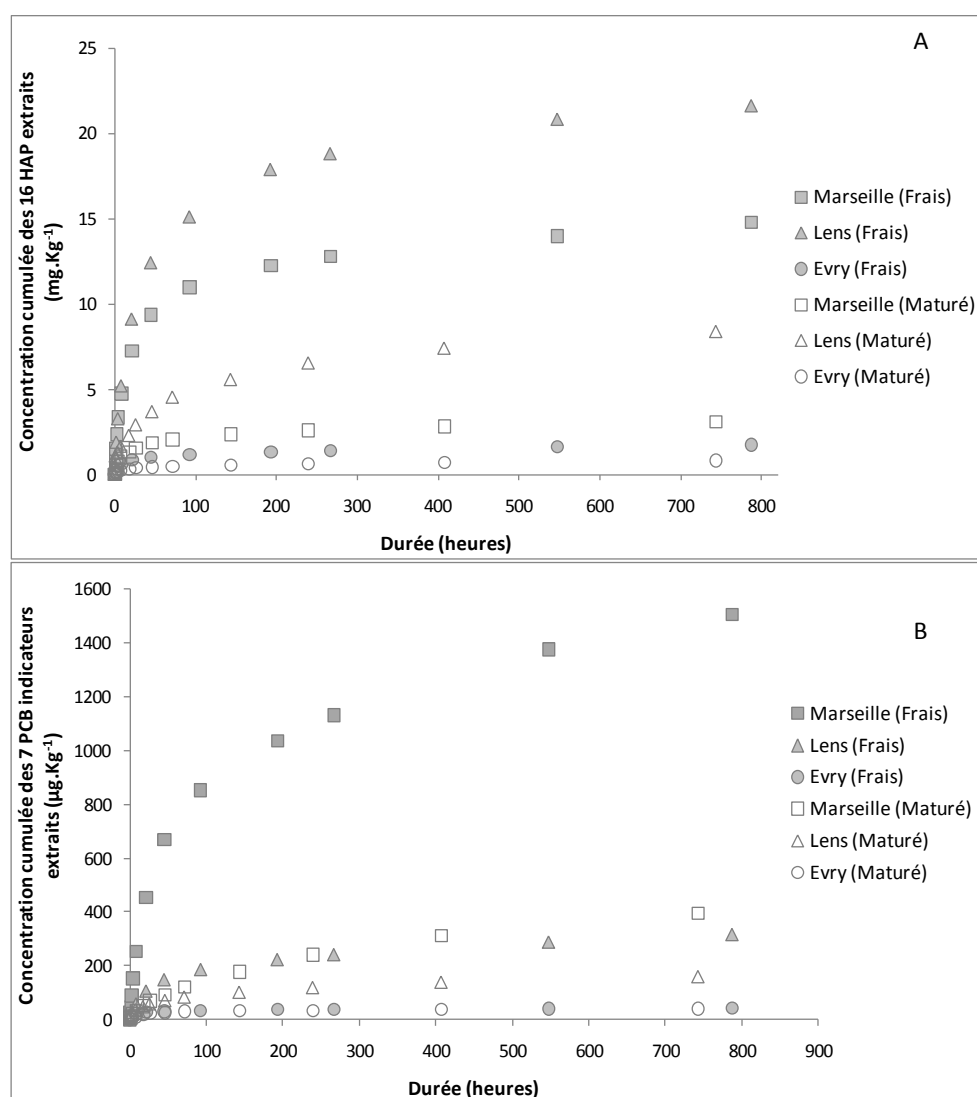


Figure 4-10 : Comparaison des teneurs cumulées en HAP (A) et en PCB (B) désorbées entre les sédiments frais et maturés (Marseille, Evry et Lens) par des extractions au Tenax TA.

La différence de temps de contact cumulé entre les particules de sédiment et le Tenax TA ne peut en aucun cas expliquer les écarts élevés entre les sédiments frais et maturés. Concernant les HAP des sédiments de Marseille, de Lens et d'Evry, les sédiments frais présentent respectivement des taux d'extractions 4,7, 2,6 et 2,2 fois plus élevés que ceux des sédiments maturés. Ces taux d'extractions sont similaires pour les PCB, avec des quantités extraites 4,8, 2,1 et 1,1 fois plus élevées pour les sédiments frais. Ainsi, nous observons, pour des sédiments de composition similaires (concentration en contaminants), une réduction drastique des fractions extractibles sur une période de 750 heures d'extraction. En d'autres termes, ces essais mettent en évidence une diminution des fractions potentiellement mobiles après séchage/humectage des matériaux sédimentaires.

3.2.2.2. Comparaison des constantes de désorption

Les Tableaux 4-11 et 4-12 comparent les constantes de désorption (k_{rap}) entre les sédiments frais et les sédiments vieillis. Les HAP sont regroupés selon leur nombre de cycles aromatiques.

Tableau 4-11 : Comparaison des constantes de désorption (k_{rap}) entre les sédiments frais et vieillis pour les HAP. Les HAP sont regroupés selon leur nombre de cycles aromatiques.

	$k_{rap} (h^{-1})$					
	Marseille (Frais)	Marseille (Maturé)	Lens (Frais)	Lens (Maturé)	Evry (Frais)	Evry (Maturé)
2 cycles	1,3*	0,18*	1,79*	0,68*	1,21*	0,93*
3 cycles	0,71*	0,39*	0,38	0,32	0,81	0,71
4 cycles	0,12*	0,07*	0,05	0,04	0,17*	0,11*
5 cycles	0,03	0,03	0,06	0,01	0,06*	0,03*
6 cycles	0,03	0,02	0,02	0,03	0,04	0,03

*différence significative entre les k_{rap} sur sédiments frais et maturés

Dans le cas des sédiments frais, les cinétiques de désorption de la fraction rapidement désorbable sont plus élevées et ce sur l'ensemble des sédiments. Le quotient des cinétiques ($k_{rap, \text{ frais}}/k_{rap, \text{ mature}}$) varient de 1,7 à 7,0 pour les HAP et de 1,1 à 6,6 pour les PCB. Des résultats comparables ont été obtenus pour les fractions lentement et très lentement désorbées (non présentés).

Tableau 4-12 : Comparaison des constantes de désorption (k_{rap}) entre les sédiments frais et vieillis pour les 7 PCB indicateurs.

	$k_{rap} (h^{-1})$					
	Marseille (Frais)	Marseille (Maturé)	Lens (Frais)	Lens (Maturé)	Evry (Frais)	Evry (Maturé)
PCB 28	0,38	0,32	0,22*	0,14*	0,48*	0,31*
PCB 52	0,28*	0,08*	0,12*	0,08*	0,32*	0,24*
PCB 101	0,54*	0,13*	0,06*	0,04*	0,23*	0,15*
PCB 118	0,46*	0,07*	0,09*	0,06*	0,19*	0,15*
PCB 153	0,04*	0,01*	0,04	0,04	0,13*	0,04*
PCB 138	0,03	0,02	0,8*	0,13*	0,14*	0,05*
PCB 180	0,05	0,05	0,01	0,01	0,05	0,04

*différence significative entre les k_{rap} sur sédiments frais et maturés

Dans le cas des sédiments frais, les cinétiques de désorption de la fraction rapidement désorbable sont plus élevées et ce sur l'ensemble des sédiments. Le quotient des cinétiques ($k_{rap, \text{ frais}}/k_{rap, \text{ mature}}$) varie de 1,7 à 7,0 pour les HAP et de 1,1 à 6,6 pour les PCB. Des résultats comparables ont été obtenus pour les fractions lentement et très lentement désorbées (non présentés).

Il est difficile de comparer nos résultats avec la littérature du fait que peu ou pas d'études se sont intéressées à l'influence des conditions de stockage sur l'évolution de la désorption des COH pour des sédiments historiquement contaminés. Cependant, malgré des matrices ou des conditions expérimentales différentes, l'effet du séchage/humectage (Lennartz et Louchard, 2007) et l'effet du temps de contact entre les polluants et la matrice (Cornelissen *et al.*, 1997a ; Zhou *et al.*, 2010 ; Heister *et al.*, 2013) tendent tous vers une diminution des cinétiques de désorption.

Plusieurs hypothèses peuvent être énoncées afin d'expliquer les différences de cinétiques de désorption entre les sédiments frais et maturés. L'effet du séchage et de l'humectation tend à augmenter l'hydrophobicité de la matière organique (Liu *et al.*, 2006). Une augmentation de l'hydrophobicité a tendance à accroître les forces de sorption entre les contaminants et les particules, ce qui tend à diminuer les cinétiques de désorption, mais également les teneurs en contaminants dissous. L'augmentation de la capacité de sorption des sédiments peut également être liée à la maturation des hydrocarbures (cf. § 2.1.2.4). De même, la différence de la composition dans l'eau poreuse peut altérer les cinétiques de désorption (Liu *et al.*, 2006).

Par ailleurs, Zhu *et al.* (2008) ont étudié l'effet des conditions d'incubation sur la désorption des HAP dans les sols. Ces auteurs ont montré que pour tous les HAP étudiés, les constantes de désorption sont plus élevées pour des sols incubés en condition anoxique qu'en conditions oxydantes. Selon ces auteurs, les différences observées sont liées à la fois aux changements structurels de la MO et à l'activité microbienne.

3.2.2.3. Comparaison des fractions désorbées

Les distributions des fractions rapidement, lentement et très lentement désorbées pour les sédiments frais et maturés sont présentées dans les Figures 4-11 et 4-12.

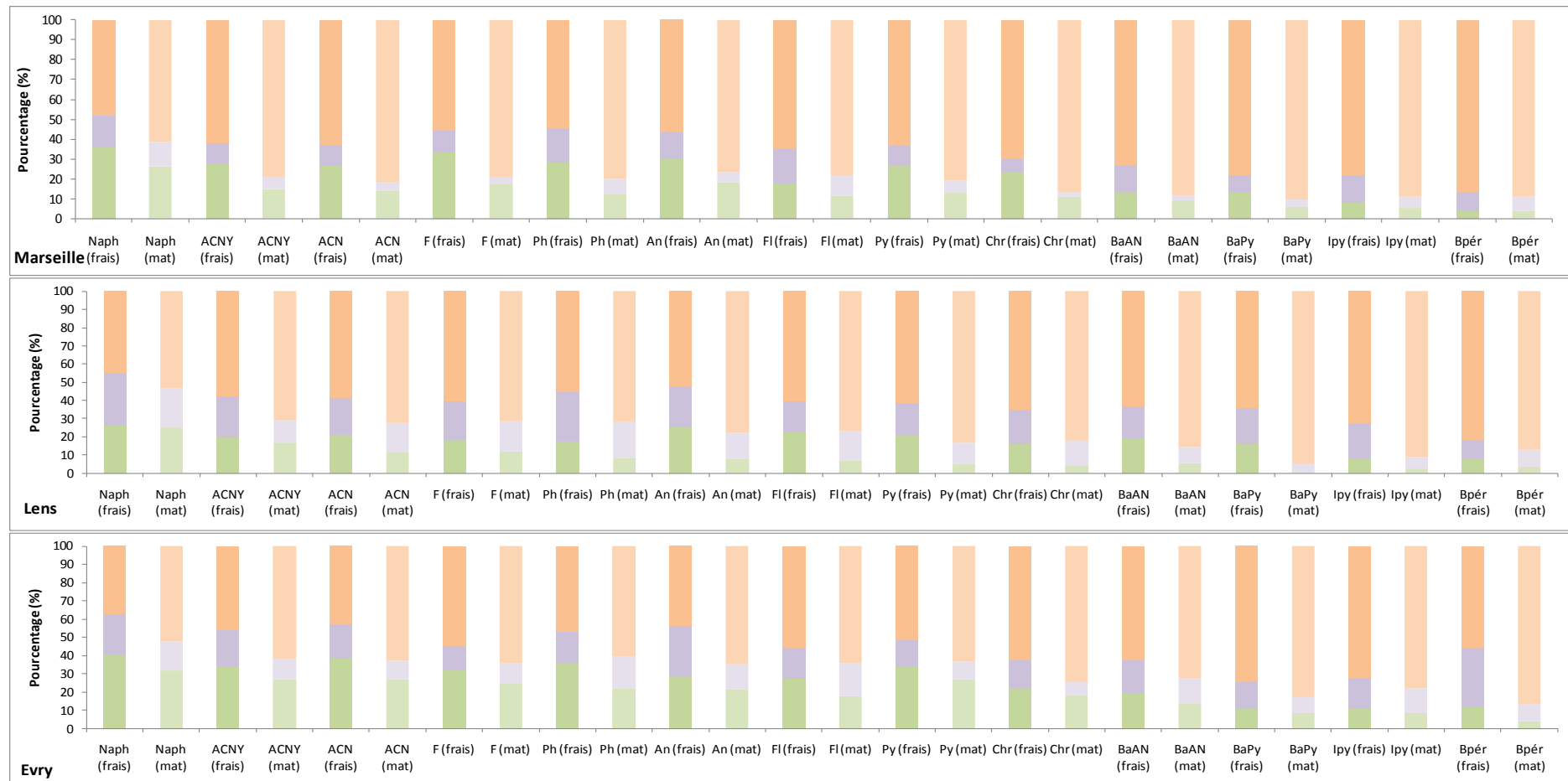


Figure 4-11 : Comparaison des distributions des fractions rapidement (■-frais, ■-vieillis), lentement (■-frais, ■-vieillis) et très lentement (■-frais, ■-vieillis) désorbées entre les sédiments frais et vieillis pour quelques HAP.

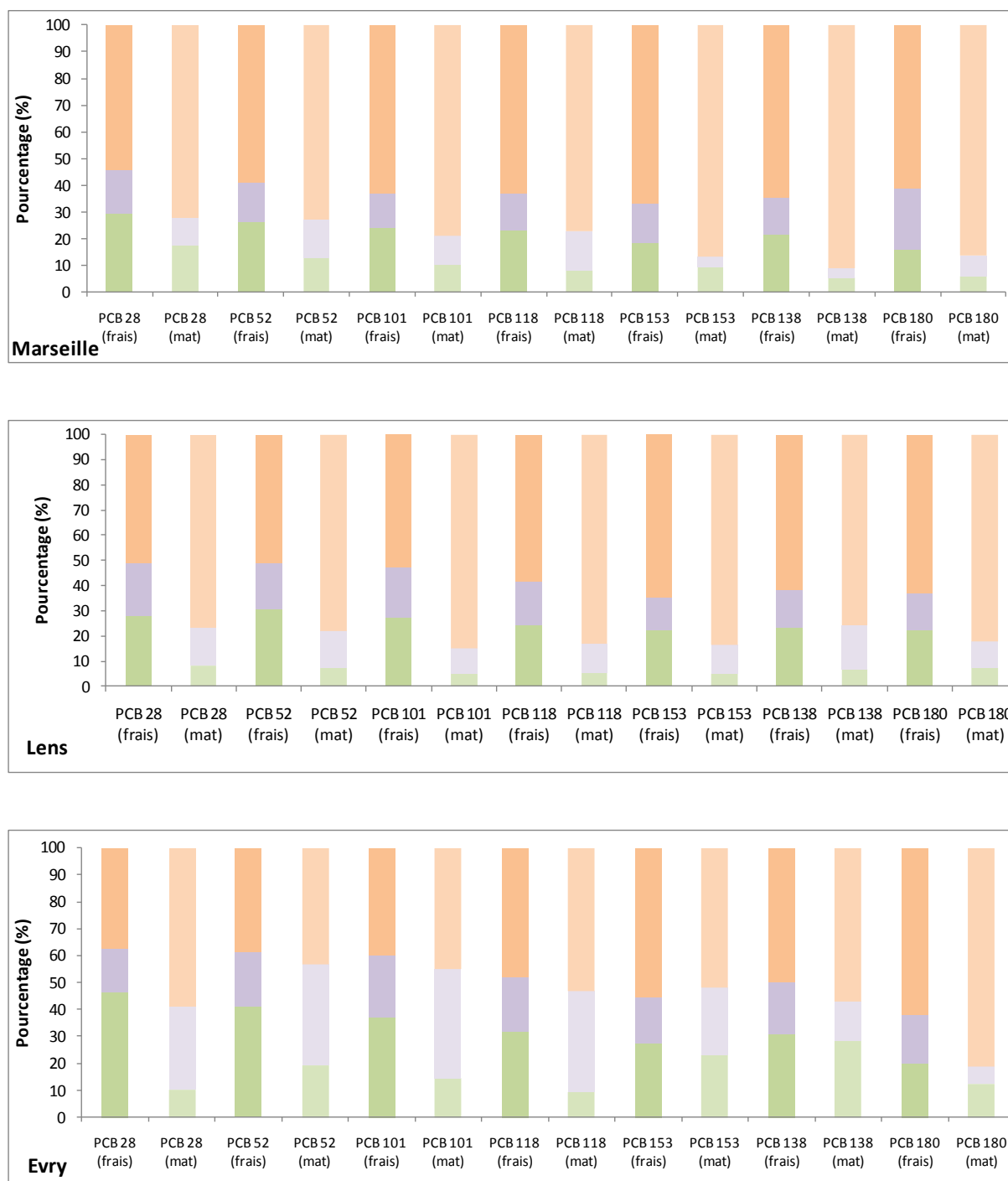


Figure 4-12 : Comparaison des distributions des fractions rapidement (■-frais, ■-vieillis), lentement (■-frais, ■-vieillis) et très lentement (■-frais, ■-vieillis) désorbées entre les sédiments frais et vieillis pour les 7 PCB indicateurs.

Pour les HAP et les PCB des sédiments maturés, nous observons une diminution de la fraction rapidement désorbable. Pour les PCB, cette diminution de F_{rap} se traduit principalement par une augmentation des F_{lente} et $F_{très\ lente}$ (Figures 4-11 et 4-12). Pour les HAP, la diminution de la F_{rap} se traduit essentiellement par une augmentation de la $F_{très\ lente}$. On constate que l'effet des conditions de stockage a fortement affecté la disponibilité des contaminants. En effet, les F_{rap} sont de 1,06 à 3,12 et de 1,6 à 5,6 moins élevées, respectivement pour les HAP et les PCB des sédiments maturés. Les écarts entre les $F_{rap, frais}$ et $F_{rap, mûr}$ sont tous significatifs, de même que pour les $F_{très\ lente}$. Cependant, aucune corrélation n'a été faite entre la nature des contaminations et les écarts constatés après maturation. La modélisation effectuée ne s'appuie pas sur des modèles mécanistiques, mais mathématiques. Il s'ensuit que la présence des 3 domaines de distributions des COH ne correspond pas forcément à trois sites ou domaines de sorption. Les cinétiques de désorption ainsi que les distributions des COH sont les résultats d'un ensemble de mécanismes physico-chimiques en lien avec l'hétérogénéité des matériaux qui à ce jour reste très difficile à quantifier.

Les écarts observés entre les sédiments frais et maturés peuvent être potentiellement illustrés par l'influence du phénomène « d'ageing » (long terme), mais également par l'influence du rétrécissement et du gonflement des matériaux (court terme). La diminution de la fraction rapide désorbée ainsi que des constantes de désorption entre un sédiment frais et vieilli peut être explicitée par plusieurs hypothèses. Les théories les plus répandues sont le piégeage physique dans les micro- et les nanopores, ainsi que la déformation irréversible de certains pores. Il a été montré que la formation d'états métastables d'adsorbats dans les mésopores pouvait fixer et piéger une grande partie des HAP, sur les surfaces externes ou dans les vides internes de la matière organique du sol ou des sédiments (Sander *et al.*, 2006). Cependant, il a également été suggéré que la déformation des pores joue un rôle majeur dans l'observation d'hystérésis (Sander et Pignatello, 2005). La matière organique est considérée comme un matériau très poreux, caractérisée par des microstructures internes qui peuvent répondre aux stress environnementaux tels que la concentration en sorbant et la teneur en eau (Wang *et al.*, 2012). Ces processus sont partiellement réversibles et les sorbats sont piégés dans les géosorbants (Sander *et al.*, 2006). Il a également été montré que des changements structuraux, par réaligement du réseau souple et réticulé de la MO, peut entraîner une modification de la configuration de celle-ci, piégeant les composés adsorbés (Ge *et al.*, 2006). La résistance à la désorption a été plusieurs fois observée sur des sols ou sédiments dopés (Cornelissen *et al.*, 1997a ; Shor *et al.*, 2003 ; Xu *et al.*, 2008 ; Hu *et al.*, 2012 ; Wang *et al.*, 2012).

3.2.2.4. Synthèse

L'observation d'une diminution de la fraction rapidement désorbable est immanquablement liée à une diminution du potentiel de dégradabilité des COH dans le sédiment. En effet, après le dépôt à terre des sédiments, ceux-ci sont soumis aux conditions environnementales (température, changement de redox, précipitation) ambiantes. Par réaction à ces stress environnementaux la matrice sédimentaire globalement riche en matière organique va potentiellement encapsuler et séquestrer les composés. Plusieurs travaux ont tenté de déterminer la concentration en contaminants dissous (C_{eau}) en utilisant les méthodes de désorption. L'hypothèse de départ est que la fraction rapidement désorbable, linéaire sur quelques heures, est reliée à la teneur en matière organique amorphe. Malgré des résultats contrastés, il apparaît clairement que la teneur en contaminants dans l'eau porale est à son maximum au début des essais. Des essais d'appauvrissement des sédiments, comparables à ceux réalisés dans la présente étude, ont été effectués en utilisant des membranes en LDPE (« Low Density PolyEthylene ») selon plusieurs ratios, avec de plus ou moins grandes quantités de sédiments (Smedes *et al.*, 2013). Cette étude remarquable montre qu'en déséquilibrant une faible quantité de sédiments, par ajout d'une grande quantité de membranes, les coefficients de partage augmentent. Ainsi, après l'épuisement des COH dans les compartiments de faibles capacités de sorption, la C_{eau} initialement régie par la quantité de contaminants présents sur la matière organique amorphe sera contrôlée par des géosorbants présentant de plus grandes affinités pour les COH. Les essais de désorption ont montré qu'au fur et à mesure, la C_{eau} maximale tend à décroître dans la durée. Cette diminution sera accentuée non seulement par le temps (phénomène d'ageing), mais également par les conditions de stockage (évolution rapide de la MO).

3.2.3. Utilisation des informations fournies par les essais Tenax pour la gestion des sédiments contaminés

Les essais de désorption, que ce soit par le Tenax TA ou un autre sorbant, peuvent non seulement donner des informations extrêmement utiles pour la gestion des sédiments contaminés, mais également pour d'autres matériaux. Les essais de désorption, selon nos critères, peuvent nous informer sur trois points qui seront discutés ci-après :

- Un premier relatif à la bioremédiation ;
- Un second relatif à la classification de la dangerosité des déchets pour le critère H14 ;
- Le troisième relatif à la valorisation des sédiments contaminés.

3.2.3.1. Dans le cadre de la bioremediation

Les quantités de COH désorbées extraites par des sorbants tels que le XAD-2, la cyclodextrine, le Tenax Ta peuvent être un bon indicateur de la fraction biodégradable pour la bioremediation assistée comme le landfarming, le biotertre, la biostimulation, le composting ... (Vermeulen, 2007).

Pour les techniques de bioremédiation *in situ*, les taux de dégradation des composés seront principalement limités par les transferts de masse et la (bio)disponibilité des contaminants. Dans le cas de sédiments historiquement contaminés, les principales causes des faibles taux de dégradation observés sont les teneurs élevées en contaminants organiques et métalliques (inhibiteurs) de l'activité microbienne, mais également les faibles teneurs en contaminants organiques dissous et la nature chimique des molécules. Ainsi, en termes de bioremédiation, les effets de tels traitements doivent être considérés sur plusieurs années.

Plusieurs études se sont intéressées à l'efficacité prévisionnelle en comparant des résultats d'essais de désorption aux résultats obtenus par des essais de biodégradation. De nombreuses études ont montré des corrélations positives entre la fraction rapidement désorbée (F_{rap}), la bioaccumulation et la dégradation microbienne (Cornelissen *et al.*, 1998 ; White *et al.*, 1999 ; Leppänen *et al.*, 2003 ; Moermond *et al.*, 2004 ; Landrum *et al.*, 2007 ; Cui *et al.*, 2010 ; Rhodes *et al.*, 2010).

3.2.3.2. Dans le cadre de la détermination de la dangerosité

L'article R. 541-8 du code de l'environnement relatif à la classification des déchets définit le potentiel de dangerosité des déchets « [...] Déchet dangereux : tout déchet qui présente une ou plusieurs des propriétés de dangers énumérées à l'annexe I au présent article. Ils sont signalés par un astérisque dans la liste des déchets de l'annexe II au présent article. Déchet non dangereux : tout déchet qui ne présente aucune des propriétés qui rendent un déchet dangereux. [...] ». L'annexe I de cet article spécifie qu'un déchet est dangereux s'il possède au moins une des 15 propriétés de danger (H1 à H15). Pour établir le caractère dangereux ou non d'un sédiment, une évaluation au regard des 15 propriétés de danger énumérées dans l'article R541-8 du Code de l'Environnement doit être réalisée. Cette évaluation doit être proportionnée aux enjeux.

Parmi les différentes phrases de risque, l'écotoxicité (H14) est la propriété de danger la plus fréquemment observée sur les déchets. Cependant, la propriété H14 ne dispose actuellement d'aucune méthode d'évaluation ayant un statut réglementaire malgré plusieurs propositions pour l'étude de

l'écotoxicologie des sédiments dragués (Mouvet, 2013). Il existe toutefois différentes approches pour l'évaluation de cette propriété de danger, on distinguera ainsi :

- une batterie de tests mise en œuvre depuis 1998, et faisant généralement référence pour le classement des déchets (Hennebert et Rebischung, 2013) ;
- une batterie de tests définie spécifiquement pour le cas particulier des sédiments ;
- une approche « double » soumise par le MEDDE à la Commission Européenne en 2012 dans le cadre de la révision de la Directive Cadre sur les Déchets, qui propose une évaluation de la dangerosité reposant sur la réalisation d'une batterie de tests et/ou la connaissance en substances du déchet.

Les deux règles suivantes prévalent :

- les résultats obtenus par une batterie de tests priment sur ceux reposant sur la connaissance en substances du déchet ;
- un déchet évalué comme non dangereux pour H14 par connaissance en substances du déchet doit être évalué par une batterie de test.

Ainsi, en utilisant le guide de classement de danger des déchets selon le Code de l'Environnement (Hennebert et Rebischung, 2013), il est possible selon des règles de calcul énoncées par le CLP²⁸ (« Classification, Labelling and Packageing of substances and mixtures ») de déterminer la dangerosité du sédiment en fonction des contaminants présents et des phrases de risques associées. Dans le cas de composés présentant les mentions H400 (« Très toxique pour les organismes aquatiques ») et H410 (« Très toxique pour les organismes aquatiques, entraîne des effets néfastes à long terme »), le déchet doit être évalué pour une écotoxicité aquatique **aigüe** et **chronique**. A partir des CE₅₀ de chaque composé, il est possible de définir un facteur M qui sera utilisé pour déterminer les quantités maximales en substances dans les sédiments (Hennebert et Rebischung, 2013). La quantité présente dans le sédiment est divisée par la quantité maximale admissible dans le sédiment. Le déchet (ou sédiment) est considéré comme dangereux pour le risque écotoxicité si la somme des risques des substances est supérieure à 1 (CLP).

Le calcul de l'écotoxicité a été réalisé uniquement pour les teneurs en HAP, puisqu'il n'existe pas à ce jour de CE₅₀ pour les PCB. Cependant, la famille des PCB (CAS : 1336-36-3), selon le CLP, est considérée comme des substances de type H400 et H410. Le calcul de la dangerosité réalisé dans cette

²⁸ Règlement (CE) N° 1272/2008 du Parlement Européen et du Conseil du 16 décembre 2008

étude ne considère qu'une famille de contaminant. Or dans le cas d'une étude complète, chaque substance analysée devra faire partie du calcul global du risque.

Nous avons calculé du danger pour le critère H14 selon deux approches : une approche dite « Totale » qui prend en considération la contamination totale du sédiment et une approche dite « disponible », qui ne considère que la fraction (bio)accessible (F_{rap}) et faiblement accessible (F_{lent}). Dans le cas de notre approche basée sur la connaissance en substances, dans le cadre d'une approche majorante, la fraction lentement désorbée a été ajoutée à la fraction rapidement désorbée dans le calcul de la fraction dite « Disponible ».

Le Tableau 4-13 présente les résultats obtenus pour les cinq sédiments selon les approches « Totale » et « Disponible ».

Tableau 4-13 : Calcul du danger H14 aigu et H14 chronique en considérant la concentration totale ou disponible.

Calcul du danger H14 aigu					
	Marseille	Dunkerque	Lens	NB	Evry
[Sédiment] _{totale}	1,51	0,29	1,67	0,73	0,09
[Sédiment] _{disponible}	0,24	0,11	0,26	0,16	0,04

Calcul du danger H14 chronique					
	Marseille	Dunkerque	Lens	NB	Evry
[Sédiment] _{totale}	25,6	4,92	24,5	13,07	1,2
[Sédiment] _{disponible}	0,54	0,65	0,55	0,51	0,62

En considérant la concentration totale en contaminant, le calcul du danger est supérieur à la valeur de référence de 1 pour l'ensemble des sédiments. Les sédiments les plus contaminés en HAP (Lens et Marseille) dépassent le quotient de danger pour le H14 aigu et chronique. Cependant, le calcul du risque chronique semble être beaucoup plus « classifiant » que le risque aigu au vu des valeurs calculées qui dépassent de 1,2 (Evry) à 25,6 (Marseille) fois la limite imposée.

En considérant, cette fois, la fraction dite accessible ($(F_{rap} + F_{lentement}) * [Sédiment]$), les sédiments ne sont plus classés comme dangereux selon le critère H14. Les valeurs de danger calculées sont toutes inférieures à 1 pour les risques aigus et chroniques. Cependant, malgré des valeurs inférieures au seuil

de référence, les quotients de danger calculés pour les cinq sédiments sont supérieurs à 0,5. Ainsi, il n'est pas à exclure que la prise en compte des PCB et des métaux lourds dans le calcul du risque n'implique pas une classification des sédiments comme dangereux. Cependant, les sédiments étudiés dans la présente étude sont classés comme fortement impactés par les activités anthropiques.

Par ailleurs, en utilisant les résultats des essais de désorption sur les sédiments maturés, la diminution des fractions rapidement et lentement désorbables conduira à une étude des risques pour le critère H14 plus faible. Bien que les sédiments ne soient pas classés comme dangereux (en ne considérant que les HAP), ils devront être soumis à des tests écotoxicologiques.

L'approche dite « Disponible » réfute le fait de considérer une contamination totale dans l'évaluation de la dangerosité. Les sédiments, comme il a été démontré dans les précédents chapitres, sont caractérisés par une multitude de constituants qui opèrent dans la rétention des COH. La faible part des fractions labiles (C_{eau} et F_{rap}) est le résultat d'une forte capacité de sorption des sédiments étudiés. Le danger est lié au terme source et à la cible. Cependant, dans le cas des sédiments, la quantité totale en contaminants n'est pas disponible et ne peut atteindre la cible (qui peut être l'homme et les espèces testées dans les essais écotox). Il suit que la prise en compte du total des contaminants majore fortement le potentiel de dangerosité des sédiments. L'étude menée par le BRGM (2013) sur l'évaluation du caractère dangereux pour des sédiments dragués destinés à une gestion à terre par l'utilisation de tests écotoxicologiques est un exemple même du non-lien entre la teneur en contaminants et la réponse des tests écotoxicologiques. En effet, cette étude a été basée sur un jeu d'échantillons très représentatifs de la situation française (47 échantillons marins et 27 échantillons continentaux) choisis pour représenter la fourchette haute des niveaux de contamination physico-chimique de sédiments susceptibles d'être dragués. Des échantillons solides et liquides (éluats issus d'une lixiviation) ont été soumis à plusieurs tests écotoxicologiques potentiellement retenus pour l'étude de la dangerosité des sédiments:

- *Test d'inhibition de la luminescence de bactéries marines (Vibrio fischeri ou Microtox, NF EN ISO 11348-3, 2009) ;*
- *Tests de toxicité aiguë : test d'immobilisation sur micro-crustacés (Daphnia magna, NF EN ISO 6341, 1996) ;*
- *Test de toxicité chronique : détermination de la toxicité chronique vis-à-vis de Brachionus calyciflorus en 48 h - Essai d'inhibition de la croissance de la population (NF ISO 20666, 2009) ;*
- *Test d'inhibition de l'émergence et de la croissance de semences par une matrice potentiellement polluée (ISO 11269-2, 2006).*

En conclusion de cette étude, aucun sédiment prélevé en eau douce n'a été classé comme « déchet dangereux » par les tests d'écotoxicité utilisés. Le classement de quelques sédiments marins semble être lié à la salinité. La concentration variait de 0,1 à 91 mg.kg⁻¹ et de 0,001 à 6 mg.kg⁻¹, respectivement pour les HAP et les PCB. La concentration en HAP et en PCB pour les sédiments étudiés dans le présent document varie respectivement de 2 à 45 mg.kg⁻¹ et de 0,075 à 3,5 mg.kg⁻¹. Ainsi les niveaux de contamination des sédiments étudiés sont bien représentés dans l'étude menée par le BRGM.

3.2.3.3. Dans le cadre de la valorisation

Si les sédiments ne sont pas classés comme déchets dangereux, ils peuvent être valorisés. Le choix d'une filière de valorisation dépend de plusieurs critères comme: le coût, la réglementation en vigueur et l'acceptabilité sociétale. Parmi les différents critères, le niveau de contamination peut être un frein direct à leur réutilisation. Selon l'article L. 541-2 du code de l'environnement, la gestion d'un déchet (et donc d'un sédiment géré à terre) relève de la responsabilité de son producteur ou de son détenteur. Ce dernier en est responsable jusqu'à son élimination ou sa valorisation. Il est cependant demandé au maître d'ouvrage de :

- Réaliser une évaluation environnementale de l'ouvrage de valorisation de sédiments selon la norme EN 12920+A1,
- De respecter les guides et « référentiels » mentionnés (cf. Tableau 4-14),
- Et d'assurer la traçabilité des sédiments valorisés.

Tableau 4-14 : Conditions et référentiels selon plusieurs scénarii de valorisation des sédiments dragués.

Filière	Conditions	Référentiels
Valorisation en technique routière	Sédiment inerte ou non dangereux	Guide acceptabilité de matériaux alternatifs en techniques routières (SETRA, 2011)
Valorisation en aménagement paysager	Sédiment inerte ou étude spécifique selon EN 12920	Arrêté du 28 octobre 2010 relatif aux installations de stockage de déchets inertes (annexe II) + Arrêté du 9 août 2006 (Geode)
Remblaiement de carrières	Sédiment inerte	Arrêté du 28 octobre 2010 relatifs aux installations de stockage de déchets inertes (annexe II)

Filière	Conditions	Référentiels
Couverture d'installations de stockage de déchets	Sédiment inerte ou non dangereux	Arrêté du 28 octobre 2010 relatif aux installations de stockage de déchets inertes (annexe II)
Produits de construction	Sédiment inerte ou étude spécifique selon EN 12920	Arrêté du 28 octobre 2010 relatif aux installations de stockage de déchets inertes (annexe II)

Dans la plupart des cas, les seuils proposés pour la valorisation sont ceux de l'Arrêté du 28 octobre 2010 relatif aux installations de stockage de déchets inertes. Les seuils de l'arrêté sont présentés dans le Tableau 4-15.

Tableau 4-15 : Valeurs limites à ne pas dépasser en concentration totale selon l'arrêté du 28 octobre 2010 relatif aux installations de stockage de déchets inertes.

Paramètre	Ensemble de valeurs à respecter par au moins 80% des échantillons (mg.kg ⁻¹ p.s.)	Ensemble de valeurs à respecter par 100% des échantillons (mg.kg ⁻¹ p.s.)
Carbone Organique total	30 000	60 000
BTEX (Benzène, toluène, éthylbenzène et xylènes)	6	
PCB (Congénères n°28, 52, 101, 118, 138, 153 et 180)	1	
HCT (Hydrocarbures totaux, C10 à C40)	50	
HAP (Hydrocarbures Aromatiques Polycycliques)	50	
Dioxines et furannes	10 ng.kg ⁻¹ p.s.	

Dans le cas des contaminants organiques, il n'existe pas de référentiel sur les éluats, mais seulement sur la fraction solide. Comme discuté dans le paragraphe précédent, la prise en compte du total ne préjuge en rien la dangerosité des sédiments. De plus la définition des valeurs maximales admissibles est également issue d'une modélisation faisant intervenir des coefficients de partage génériques entre le compartiment liquide et le compartiment solide (Hjelma, 2012).

Les valeurs des contaminants ont été comparées au référentiel de l'Arrêté du 28 octobre 2010 pour une valorisation en remblai de carrière. La comparaison a été effectuée selon les deux approches énoncées précédemment.

Tableau 4-16 : Somme des concentrations en 16 HAP et 7 PCB en considérant la concentration totale et en concentration « disponible » pour les cinq sédiments étudiés en comparaison au référentiel ISDI.

		$\Sigma 16 \text{ PAH}$ (mg.kg ⁻¹ p.s.)	$\Sigma 7 \text{ PCB}$ (mg.kg ⁻¹ p.s.)
Marseille	[Sédiment] _{totale}	41,63	3,53
	[Sédiment] _{disponible}	13,02	1,28
Dunkerque	[Sédiment] _{totale}	8,65	0,54
	[Sédiment] _{disponible}	3,97	0,22
Lens	[Sédiment] _{totale}	51,9	0,54
	[Sédiment] _{disponible}	18,43	0,25
NB	[Sédiment] _{totale}	35,95	0,32
	[Sédiment] _{disponible}	11,76	0,13
Evry	[Sédiment] _{totale}	2,79	0,07
	[Sédiment] _{disponible}	1,24	0,04
Référentiel ISDI		50	1

En considérant le référentiel de l'Arrêté du 28 octobre 2010 relatif aux installations de stockage des déchets inertes (ISDI), les sédiments de Lens et de Marseille dépassent les seuils, respectivement pour les HAP et pour les PCB. Toutefois, en considérant l'approche dite « Disponible », le sédiment de Lens pourra être étudié selon le scénario fixé. Les résultats présentés dans le Tableau 4-16 sont ceux réalisés sur les sédiments frais. Ainsi, en considérant les résultats obtenus sur les sédiments maturés, la concentration dite disponible pour le sédiment de Marseille est de 0,316 mg.kg⁻¹. Le sédiment de Marseille après une période de séchage/humectage, pourrait être éligible à différents scénarii de valorisation.

Dans le cadre de sédiments contaminés, une étude de la fraction émissible, reprise sous le nom « d'étude spécifique », devra systématiquement être réalisée afin d'approuver ou non l'écocompatibilité des matériaux selon lesdits usages (Château *et al*, 2012).

Conclusion

De façon générale, près de 30 %, de 10-20 % et de 50 % des contaminants des sédiments ont été retrouvés, respectivement, dans les phases rapidement, lentement et très lentement désorbées. Notons que ces valeurs sont des moyennes et qu'il existe des différences non seulement entre les sédiments, mais également entre les contaminants. De fait, plus les contaminants sont hydrophobes, plus les fractions très lentement désorbées sont importantes au regard des deux autres fractions. Cette tendance observée sur les sédiments frais s'accroît encore sur les sédiments vieillis en condition oxydante. En effet, les cinétiques de désorption diminuent tout comme la part de la fraction rapidement désorbable. Les causes de cette diminution, que l'on associe à une chute de la (bio)accessibilité, n'ont été mises en évidence ni dans la littérature, ni dans la présente étude. Cependant, il apparaîtrait que cette diminution soit liée principalement à l'évolution rapide de la matière organique sédimentaire soumise à des cycles de séchage et d'humectation.

Pour ce qui est de l'influence des caractéristiques des sédiments sur les cinétiques de désorptions et sur l'importance des différentes fractions, les essais de corrélation n'ont pas permis d'élucider les mécanismes pouvant expliquer les valeurs obtenues. Il faut admettre que le modèle triphasique est un modèle mathématique qui ne permet pas de rendre compte de l'ensemble des mécanismes avec précision.

Bien que les modèles ne soient pas parfaits, les essais de désorption permettent de situer le sédiment sur la courbe d'évolution des concentrations en fonction du temps comme représentée par la Figure 4-13.

En lien avec l'hypothèse émise dans la conclusion du Chapitre III, les concentrations en contaminants présents dans les sédiments représentent une faible part des fractions potentiellement dégradables et émissibles. Les résultats de ce chapitre ne permettent pas d'expliquer l'absence de dégradation constatée dans les essais de vieillissement, mais permettent d'estimer la fraction potentiellement dégradable (limite haute). En vue des résultats, la mise en place de biotertre, landfarming, etc, ne permettrait pas de réduire considérablement le niveau de contamination. Dans le cas où les quantités potentiellement dégradables ont été transformées, il n'est pas certain que l'abaissement des concentrations permettrait leur valorisation.

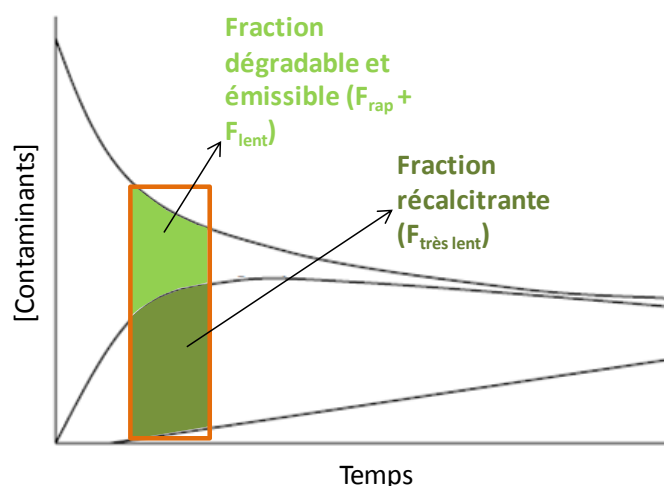


Figure 4-13 : Positionnement des sédiments par connaissance des fractions émissibles et récalcitrantes selon le schéma conceptuel de l'évolution des contaminants hydrophobes dans les sédiments d'après Stokes *et al.* (2006).

En effet, ce dernier point questionne les seuils utilisés pour la gestion des sédiments contaminés : valorisation et détermination de la dangerosité. À la lumière des résultats de la littérature et de ceux de cette étude, la gestion par la fraction disponible semblerait être plus pertinente que la prise en compte de la seule contamination globale. Ceci se vérifie d'ailleurs non seulement d'un point de vue environnemental, mais également financier. Cette conclusion peut être étayée par l'exemple suivant, en considérant deux cas de Figure :

- Le premier cas (**cas 1**), les sédiments sont analysés sur la fraction totale et sont considérés comme fortement impactés. En comparant les prix des traitements physico-chimiques, la méthode la moins chère reste la mise en décharge dans un centre de stockage de déchet dangereux (CSDD) (coût du m³ estimé à 150 €) ;
- Le deuxième cas (**cas 2**), les mêmes sédiments sont soumis aux essais de désorption et après considération de la fraction (bio)accessible, les sédiments sont considérés comme valorisables pour un scénario de butte paysagère.

En réalisant une étude technico-économique simplifiée (ne considérant pas le transport), la réalisation des essais de désorption serait rentable pour un dragage de plus de 200 m³ de sédiment. Or dans le contexte actuel, les opérations de dragage sont réalisées pour des volumes de 100 à 1 000 fois plus important que le seuil de rentabilité déterminé précédemment (cf. Figure 4-14). Bien que l'étude soit

très simplifiée, il apparaît essentiel d'investir sur des techniques de caractérisation afin valoriser les sédiments, permettant des retours sur investissement potentiellement très rapide.

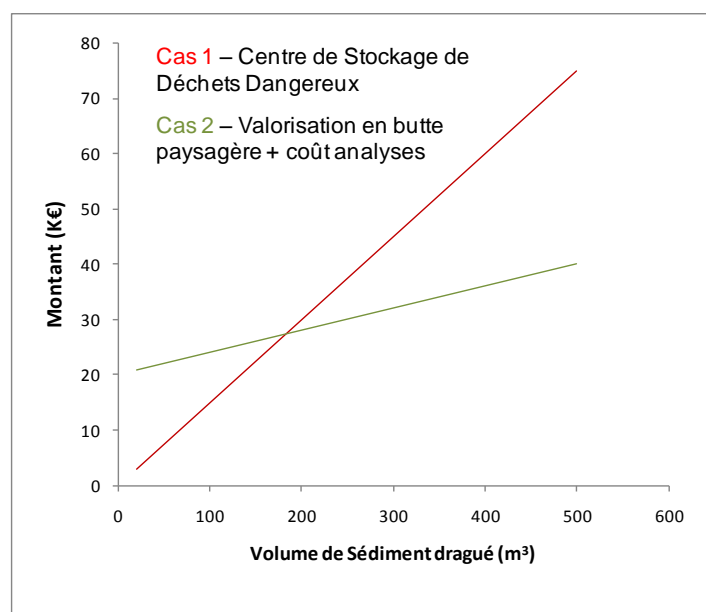


Figure 4-14 : Etude technico-économique simplifiée pour des sédiments dragués en considérant deux cas ; cas n°1- mise en dépôt dans un CSDD ; cas n°2 – valorisation des sédiments après leur caractérisation par des méthodes analytiques.

Chapitre V

Détermination des coefficients de partage des hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP) et des polychlorobiphényles (PCB) pour les sédiments étudiés

Table des matières du Chapitre V

Introduction	206
1. Les échantillonneurs passifs	208
1.1. Introduction	208
1.2. Principes des échantillonneurs passifs	210
1.3. Détermination des concentrations en COH dans les eaux interstitielles par échantillonnage passif	212
1.3.1. Choix de la méthode pour la détermination des K_d par des échantillonneurs passifs	215
1.3.2. Facteurs influençant la détermination du K_d par échantillonnage passif	217
2. Stratégie de l'étude	220
3. Détermination expérimentale du K_d basée sur l'utilisation des membranes LDPE	221
3.1. Méthodes expérimentales	221
3.1.1. Préparation des suspensions sédiments-eau	221
3.1.1.1. Cas des sédiments frais	221
3.1.1.2. Cas des sédiments maturés	221
3.1.2. Préparation des membranes	222
3.1.3. Dopage des membranes	222
3.1.4. Exposition des membranes à la suspension sédiment-eau	223
3.1.5. Calcul du K_d à partir des essais	224
3.1.6. Incertitude liée à la méthode	226
3.2. Résultats et discussion	227
3.2.1. Cas des sédiments frais	227
3.2.1.1. Echanges entre la membrane LDPE et le système sédiment-eau	227
3.2.1.2. Contrôle de l'état d'appauvrissement des sédiments	236
3.2.1.3. Concentration dans l'eau interstitielle des composés natifs	238
3.2.1.4. Détermination des K_d	243
3.2.1.5. Détermination des paramètres pour modéliser les K_d	250
3.2.1.6. Comparaison aux modèles existants	251
3.2.2. Cas des sédiments maturés	280
3.2.2.1. Comparaison des constantes d'échanges (k_e)	280
3.2.2.2. Comparaison des K_d	284
3.2.2.3. Synthèse	291
3.3. Exemple d'utilisation des K_d pour la valorisation des sédiments contaminés pour un scénario de stockage à terre	292
3.3.1. Principe	292
3.3.2. Evaluation des risques	294
3.3.2.1. Définition d'un scénario de valorisation	294
3.3.2.2. Résultats de l'étude des risques liée	296
Conclusion	297

Introduction

Dans le compartiment sédimentaire, les contaminants organiques hydrophobes sont associés à la phase particulaire de manière plus ou moins réversible. Une fraction de ces contaminants peut ainsi être remobilisable et disponible pour divers processus comme les échanges diffusifs, la bioaccumulation et/ou la dégradation. Le devenir et le comportement des COH dans l'environnement dépendent donc fortement des processus de sorption. Il s'agit de processus complexes mettant en jeu divers paramètres. De nombreuses études ont en particulier mis en évidence le rôle de la matière organique : son origine, sa composition, et son âge apparaissent comme des paramètres essentiels régissant les processus de sorption des COH (Pignatello *et al.*, 1996 ; Luthy *et al.*, 1997 ; Alexander, 2000). Comme nous l'avons vu précédemment, l'affinité d'un contaminant pour une phase sédimentaire peut être représentée par le coefficient de partage K_d , qui correspond au rapport des concentrations à l'équilibre en dissous libre (non lié à des particules ou au carbone organique dissous - C_{eau}) et dans les sédiments (C_{sed}).

La détermination des concentrations en contaminants dissous libres dans les eaux interstitielles (C_{eau}) correspond à un grand défi analytique. Ainsi, l'eau interstitielle doit être séparée par ultracentrifugation, puis par ultrafiltration, en évitant le contact avec l'air. Les COH présents à l'état de traces peuvent par la suite être analysés si, bien entendu, les concentrations sont supérieures aux limites de détection. Vu la complexité des manipulations, il est très difficile de mesurer correctement et convenablement des concentrations en COH dans les eaux interstitielles. Des processus de réadsorption lors des phases de centrifugation et de filtration sont également à prévoir avec un transfert potentiel des COH sur la matière organique dissoute (Heringa et Hermens, 2003). Au cours des dix dernières années, de plus en plus de travaux ont donc porté sur le développement de méthodes alternatives basées sur l'échantillonnage passif. Il s'agit d'exposer les sédiments à un échantillonneur passif (phase polymérique) dans lequel les contaminants vont se concentrer à des niveaux plus facilement analysables et cet échantillonneur pourra ensuite être facilement séparé des sédiments.

Cette partie de la thèse porte donc sur la détermination de la disponibilité des hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP) et des polychlorobiphényles (PCB) dans l'eau interstitielle des cinq sédiments étudiés. Après une brève étude bibliographique sur le fonctionnement et sur les

échantillonneurs passifs pouvant être utilisés dans notre cas, nous présenterons la technique mise en place et les résultats associés. Afin de mieux appréhender les interactions entre les contaminants et les géosorbants, nous avons entrepris de calculer les K_d et de les comparer à différents modèles mécanistiques et empiriques. De même, les essais ont été effectués sur les sédiments vieillis (18 mois en condition oxydante) afin d'évaluer l'influence des conditions de stockage sur la (bio)disponibilité des HAP et des PCB. En tout dernier lieu, un exemple d'utilisation des valeurs est proposé.

1. Les échantillonneurs passifs

1.1. Introduction

Le suivi de la qualité de l'environnement notamment dans un cadre réglementaire (Directive Cadre sur l'Eau, Directive Cadre Stratégie Milieu marin, ...) requiert la détermination de concentrations d'un nombre de plus en plus important de contaminants et dans des matrices variées et parfois complexes (eaux usées, souterraines, marines...). De plus, la plupart des composés à analyser sont présents à l'état de traces ce qui requiert des étapes d'extraction/concentration délicates et qui ne sont pas mises en œuvre habituellement dans les laboratoires prestataires. Par ailleurs, même avec un grand nombre d'échantillons, l'échantillonnage ponctuel ne permet pas toujours de prendre en compte la variabilité spatiale et temporelle des concentrations en contaminants dans les milieux naturels. C'est pour répondre aux exigences réglementaires et pour pallier ce manque de représentativité de l'échantillonnage ponctuel que les échantillonneurs passifs se sont fortement développés. L'échantillonnage passif permet de réaliser, de manière passive et en simultanée, la collecte et l'extraction de l'échantillon *in-situ*. Ainsi, depuis une vingtaine d'années, de nombreuses études portent sur l'utilisation et le développement d'échantillonneurs passifs dans des domaines très variés (Vrana *et al.*, 2005 ; Huckins *et al.*, 2006 ; Booij et Smedes, 2007 ; Booij *et al.*, 2007 ; Kot-Wasik *et al.*, 2007 ; Ouyang et Pawliszyn, 2007 ; Zhang *et al.*, 2008 ; Zabiegala *et al.*, 2010). Par exemple, les échantillonneurs passifs sont utilisés notamment dans l'air (pour la mesure de l'exposition et la surveillance sur le lieu de travail, pour la détermination de la qualité de l'air intérieur et extérieur), dans les eaux souterraines ou de surface, ainsi que dans une bien moindre mesure, dans les sols et les sédiments. L'application des échantillonneurs passifs qui rencontre le plus grand intérêt et le développement le plus important est la surveillance de la qualité des eaux (51 %) (cf. Figure 5-1).

Actuellement, l'utilisation des échantillonneurs passifs permettrait la surveillance de plus de 75 % des micropolluants organiques définis par les listes de critères de qualité des eaux de l'Union Européenne et des États-Unis. Pour répondre à la grande variété (en termes de propriétés physico-chimiques) des substances à rechercher dans l'environnement, divers échantillonneurs passifs ont été développés. La Figure 5-2 présente les domaines d'utilisation (en fonction du caractère hydrophobe des contaminants) de divers échantillonneurs utilisés pour le suivi des contaminants organiques

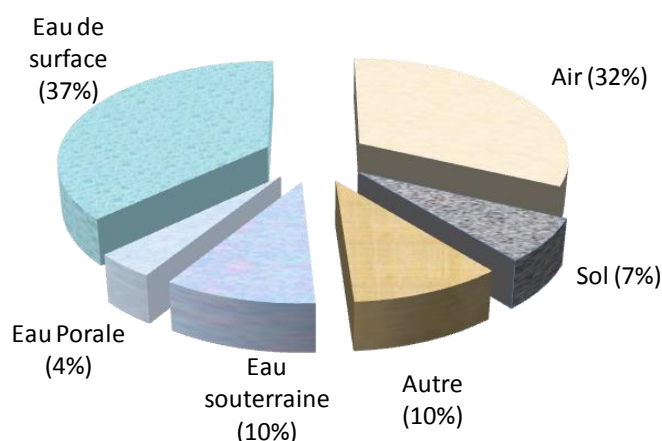


Figure 5-1 : Principaux milieux d'application des échantillonneurs passifs utilisés pour la mesure de la qualité de différents compartiments de l'environnement entre 1999 et mi-2009 d'après Zabiegala *et al.* (2010).

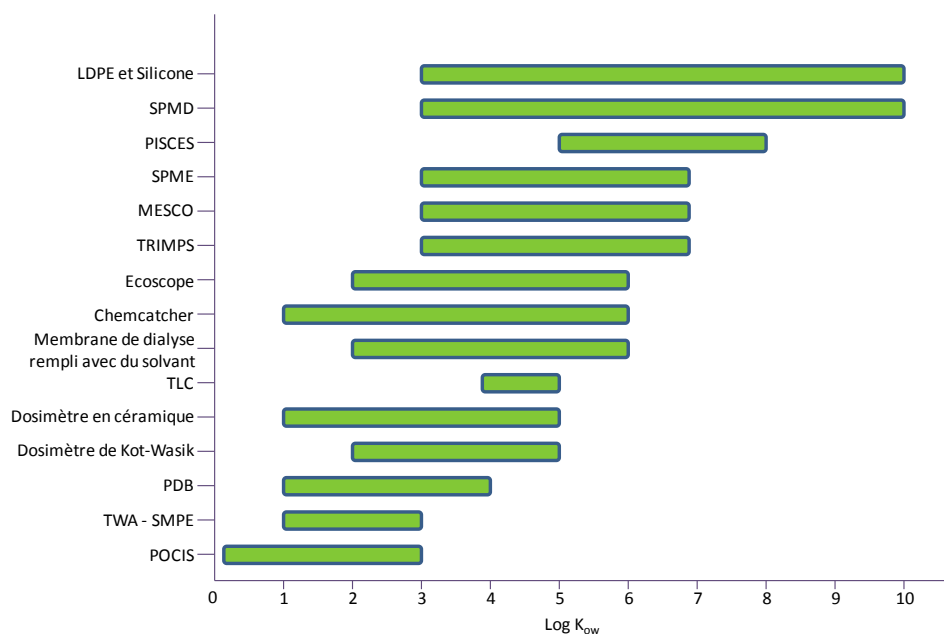


Figure 5-2 : Gamme d'utilisation de plusieurs échantillonneurs passifs en fonction du log K_{ow} d'après Vrana *et al.* (2005). LDPE : Low Density Polyethylene, SPMD : Semi Permeable Membrane Device, SPME : Solid-Phase Micro-Extraction, PDB : Passive Diffusion Bag Samplers, MESCO : Membrane Enclosed Sorptive Coating Sampler, PISCES : Passive In Situ Concentration Extraction Sampler, POCIS : Polar Organic Compounds Integrative Sampler, TRIMPS : TRIMethylpentane solvent passive Sampler, TLC : Thin Layer Chromatography, TWA : Time Weighted Average.

Des informations complémentaires sur le potentiel de ces différents dispositifs peuvent être trouvées dans la littérature (Stuer-Lauridsen, 2005 ; Vrana *et al.*, 2005 ; Allan *et al.*, 2006 ; Greenwood *et al.*, 2009).

Au cours de nos travaux, nous nous sommes uniquement intéressés aux COH donc dans la suite de ce chapitre, nous ne ferons référence qu'aux échantillonneurs passifs utilisés pour le suivi des COH, à savoir les composés présentant des coefficients de partage octanol-eau (K_{ow}) supérieur à 10^3 .

1.2. Principes des échantillonneurs passifs

Le processus d'accumulation des composés sur l'échantillonneur requiert une convection des molécules chimiques sur le support de prélèvement (Stuer-Lauridsen, 2005). Le transfert de masse de l'analyte se produit par simple diffusion passive de l'eau vers l'échantillonneur. Les composés passent à travers la membrane poreuse par diffusion et par convection. Les composés sont finalement sorbés sur une phase réceptrice comme illustrée par la Figure 5-3.

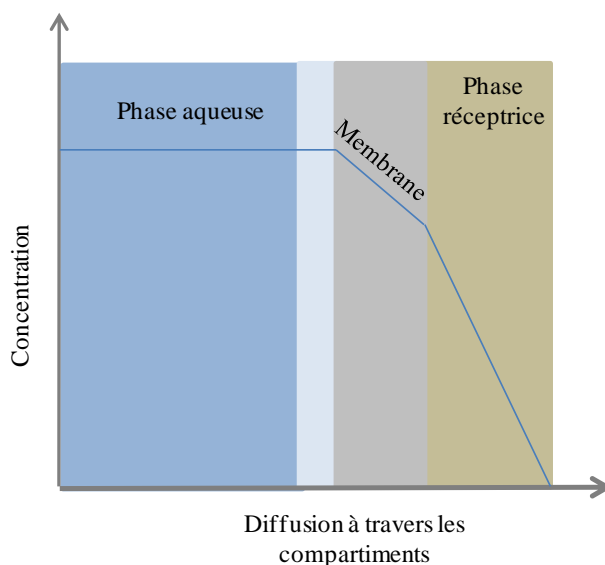


Figure 5-3 : Diffusion dans les différents compartiments d'un échantillonneur passif.

Les dispositifs utilisés dans le prélèvement d'eau de rivière ou souterraines sont généralement composés de phases polymériques telles que polyéthylène, polydiméthylsiloxane, polysulfone, cellulose régénérée, polycarbonate de silicone, acétate de cellulose, polytétrafluoroéthylène, polypropylène, polychlorure de vinyle... Des matériaux poreux peuvent aussi être utilisés en tant que

barrière et dans ce cas, le transfert se fait *via* l'eau ou l'air qui occupe les pores du dispositif. Le rôle de ces barrières est de définir le taux de prélèvement d'un analyte par l'échantillonneur passif. Toutefois, la barrière n'est pas la seule à imposer un taux de prélèvement à l'échantillonneur puisque la présence d'une couche d'eau statique à la frontière du préleveur peut jouer un rôle significatif sur/dans le transfert des analytes du milieu environnant vers la phase réceptrice de l'échantillonneur. Les échanges cinétiques entre l'échantillonneur et l'eau peuvent être décrits par un modèle du premier ordre (cf. Figure 5-4) :

$$C_s(t) = C_{\text{eau}} \cdot k_u/k_e \cdot (1 - e^{-k_e \cdot t}) \quad \text{Equation 5-1}$$

avec : $C_s(t)$ la concentration du contaminant dans l'échantillonneur en fonction du temps t , C_e la concentration du contaminant dans l'environnement aqueux, k_u et k_e les constantes de vitesse d'assimilation et d'élimination respectivement. Le rapport (k_u/k_e) correspond au coefficient de partage échantillonneur/eau ($K_{\text{mb,eau}}$).

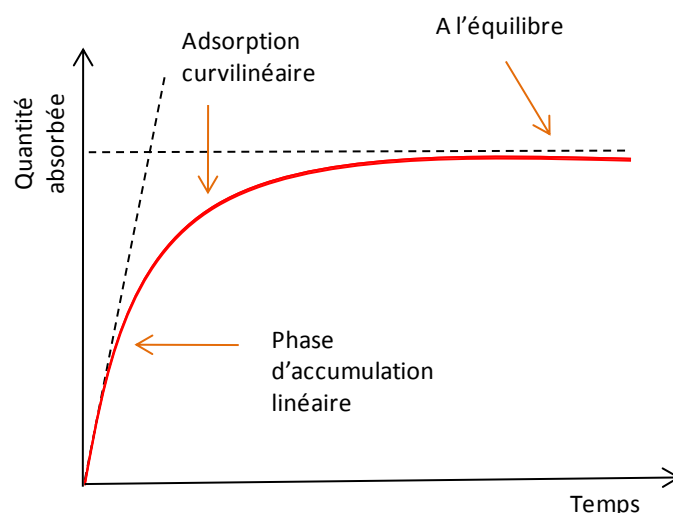


Figure 5-4 : L'échantillonnage passif s'opère selon deux régimes ; cinétique et à l'équilibre d'après Booij et Smedes (2007).

Le régime d'accumulation des contaminants sur des échantillonneurs passifs basés sur un régime à l'équilibre peut être divisé en trois phases (cf. Figure 5-4) (Huckins *et al.*, 2006) :

- Dans la première étape, l'adsorption sera linéaire dans le temps. La quantité de contaminants accumulée est fonction du temps d'exposition : l'échantillonnage est dit en mode « intégratif » ;

- Dans l'étape suivante, la différence de concentration entre la phase aqueuse et l'échantillonneur diminue. Cette phase est décrite par une loi curvilinéaire ;
- Dans la dernière phase, l'équilibre thermodynamique est atteint. En d'autres termes, les flux de contaminant adsorbés et désorbés sur l'échantillonneur passif sont considérés comme identiques.

L'utilisation des échantillonneurs passifs dans les sédiments ou les sols est basée sur l'équilibre de sorption, donc sur la dernière phase de ce régime d'accumulation. A l'équilibre, la concentration en contaminants dans l'eau interstitielle (C_{eau}) est directement proportionnelle à la concentration en contaminants dans l'échantillonneur (C_{mb}) selon l'équation suivante :

$$C_{\text{mb}} = C_{\text{eau}} \cdot K_{\text{mb,eau}} \quad \text{Equation 5-2}$$

avec $K_{\text{mb,eau}}$ le coefficient de partage échantillonneur/eau.

1.3. Détermination des concentrations en COH dans les eaux interstitielles par échantillonnage passif

Diverses méthodes d'échantillonnage passif ont été utilisées pour déterminer la concentration en COH dans les eaux interstitielles des sols et/ou des sédiments. Les paragraphes suivants présentent les principaux dispositifs utilisés dans la détermination des concentrations en contaminants dans les eaux interstitielles des sédiments.

➤ SPME

La micro-extraction en phase solide (SPME, Solid-Phase Micro-Extraction) a été introduite dans les années 1990 par Arthur et Pawliszyn (1990). Cette technique analytique utilise une fibre en silice enrobée de PDMS (polydiméthysiloxane) pour l'extraction qui peut ensuite être directement analysée en chromatographie. Cette technique présente plusieurs avantages : faibles volumes de solvant utilisés, automatisation possible... Elle s'est donc rapidement développée, en particulier en vue d'une extraction négligeable des analytes dans des matrices échantillonnées (nd-SPME : non depletive SPME) et dans des domaines très variés : analyses environnementales, pharmaceutiques et biomédicales (Heringa et Hermens, 2003 ; Silva *et al.*, 2013). Un des inconvénients est la faible

quantité accumulée disponible pour l'analyse qui peut conduire à des problèmes de quantification en particulier pour des analyses de traces. La méthode a ainsi été appliquée à l'analyse de composés volatiles (1,1,1-trichloroéthane, trichloroéthène et le perchloroéthylène) dans les eaux. Ainsi, Pörschmann *et al.* (1998) réalisent l'échantillonnage de phénols et de HAP libres dans l'eau par une fibre très petite (1 cm x 7 μ m de diamètre) enduite de polymères lipophiles et plongée dans le milieu. La cinétique de la fixation est supposée grande devant celle de la fixation des COH sur la MO, et la quantité de COH prélevée par la fibre assez faible pour que les équilibres ne soient pas perturbés (Freidig *et al.*, 1998). Des fibres de microextraction de phase solide (SPME) ont été utilisées pour déterminer la concentration en hydrocarbures chlorés et en fluoranthène des eaux porales pour des concentrations comprises entre 0,3 et 140 ng.L⁻¹ sur des temps d'équilibration allant de 12 heures à 13 jours (Mayer *et al.*, 2000).

Les SPME sont également utilisés dans la détermination des coefficients de partage entre la matière organique dissoute et les COH (Hawthorne *et al.*, 2005a ; Durjava *et al.*, 2007).

➤ SPMD (Semi-Permeable Membrane Devices)

La technique SPMD apparaît dans la littérature pour la première fois en 1990 (Huckins *et al.*, 1990). Les SPMD se composent généralement d'un tube plat en polyéthylène de basse densité (LDPE- Low density polyethylene) rempli avec approximativement 1 ml de lipides de haut poids moléculaire, typiquement de la trioléine pure. La trioléine a une forte capacité de sorption pour les molécules possédant des $\log K_{ow} > 3$ (Huckins *et al.*, 1993), dont les PCB et HAP. La membrane en LDPE est considérée comme non poreuse. Les SPMD sont basés sur le principe de diffusion des molécules à travers le polymère jusqu'à la phase lipidique. L'accumulation des contaminants dans la membrane LDPE se fait par dissolution dans les zones amorphes du polymère. Le mouvement thermique aléatoire des chaînes de polymère de LDPE permet la formation de « cavités » transitoires dont le diamètre maximal est d'environ 10 Å (Huckins *et al.*, 1990), ce qui laisse supposer que seule la fraction en contaminant dissous libre traverse la membrane (excluant les grandes molécules et celles transportées par les colloïdes ou les acides humiques). Ainsi, seuls les contaminants dissous libres diffusent à travers la membrane en LDPE. A l'origine, les SPMD ont été développées dans le but de « mimer » l'accumulation par les membranes biologiques d'un organisme (Chiou, 1985). Cette technique est donc considérée comme un indicateur de la (bio)disponibilité des composés organiques hydrophobes (Kot *et al.*, 2000).



Figure 5-5 : Photographie d'un échantillonneur passif de type SPMD

L'échantillonnage par SPMD est probablement la méthode la plus utilisée parmi les échantillonneurs passifs disponibles, testés pour de très nombreux contaminants et pour de nombreux milieux (Huckins *et al.*, 2006). Par contre, son caractère biphasique rend ce système fragile et difficilement applicable à une exposition à des sédiments. Il est en effet très facile de perforer la membrane et de perdre la phase de trioléïne et donc l'échantillon. Récemment Zimmerman *et al.* (2004) ont utilisé la SPMD pour mesurer les teneurs en HAP et en PCB dans des sédiments contaminés avant et après traitement par du charbon actif.

➤ Membrane LDPE (Low Density PolyEthylene)

L'utilisation des tubes en polyéthylène de basse densité (LDPE) sans solvant ou résine a été décrite par Booij *et al.* (1998) comme une alternative à la technique SPMD. Cette technique présente plusieurs avantages (Adams *et al.*, 2007). L'utilisation d'une simple membrane LDPE permet en effet de s'affranchir des inconvénients liés à la préparation de la SPMD (remplissage du tube par la trioléïne...) et à la purification de l'extrait obtenu avant analyse (élimination des lipides). Ces membranes sont également plus faciles à manipuler (pas de risques de perte de phase) et leur forte capacité de sorption permet de limiter des durées d'exposition. Par ailleurs, la prise en compte d'une seule phase réceptrice facilite la modélisation de l'accumulation des contaminants dans cet échantillonneur. De nombreux auteurs (Booij *et al.*, 1998 ; Hofelt, 1998 ; Luellen, 1999 ; Booij *et al.*, 2000) ont montré que l'utilisation des membranes LDPE est efficace pour l'échantillonnage de composés organiques avec des $\log K_{ow} > 6$. Ainsi pour les composés avec des $\log K_{ow} < 6$ la quantité sorbée sur LDPE est inférieure aux membranes SPMD à cause d'une capacité de sorption plus faible de la LDPE (Booij *et al.*, 2002). De plus les membranes en LDPE sont très résistantes à la biodégradation, et leur forte hydrophobicité augmente le taux d'échantillonnage des composés cibles dans l'eau. La LDPE est largement utilisée dans la détermination de la concentration des COH dans les eaux interstitielles des sédiments marins, mais également d'eaux douces (Booij *et al.*, 2003a ; Lohmann *et al.*, 2005 ; Tomaszewsky et Luthy, 2008 ; Fernandez *et al.*, 2009 ; Friedman *et al.*, 2009 ; Allan *et al.*, 2012).

➤ Membrane en caoutchouc silicone

Parallèlement au développement des échantillonneurs membranaires monophasiques de type membrane LDPE, de nombreux travaux ont également porté au cours des dix dernières années sur l'utilisation de membrane en silicone pour le suivi de COH dans l'environnement. Ce dispositif s'est révélé très performant pour le suivi de COH dans les eaux de surface (Smedes *et al.*, 2007 ; Miede *et al.*, 2012 ; Prokes *et al.*, 2012 ; Allan *et al.*, 2013 ; Emelogu *et al.*, 2013 ; Monteyne *et al.*, 2013) et également très récemment dans les eaux interstitielles (Smedes *et al.*, 2013 ; Yates *et al.*, 2013). L'utilisation de cet outil s'est largement développée ces dernières années avec la publication en 2009 des coefficients de partage silicone-eau (Smedes *et al.*, 2009) et de tous les travaux de validation et de calibration de cet outil (Rusina *et al.*, 2010a et b).

➤ Membrane en Polyoxyméthylène (POM)

Les échantillonneurs en Polyoxyméthylène connu sous le nom commercial de polyacétate ($-\text{CH}_2\text{O}-$) existent dans le commerce selon plusieurs épaisseurs. Ainsi selon les études, l'utilisation de feuille de POM varie d'une épaisseur de 55 μm à 500 μm (Cornelissen *et al.*, 2008a; Hawthorne *et al.*, 2009), le POM de 76 μm d'épaisseur étant le plus commercialisé (Hawthorne *et al.*, 2009). Outre la disponibilité dans le commerce, l'épaisseur influence les cinétiques d'accumulation. Cornelissen *et al.* (2008a) ont montré qu'il est préférable d'utiliser des POM de faibles épaisseurs pour limiter le temps d'équilibrage. Identiquement aux membranes en silicone, les POM se sont avérés très prometteurs pour la détermination de la concentration en contaminants libres dans les eaux interstitielles des sédiments depuis une dizaine d'années (Jonker et Koelmans, 2001 ; Cornelissen *et al.*, 2008 a et b ; Hawthorne *et al.*, 2009). Ces échantillonneurs passifs ont également été utilisés pour estimer la concentration en C_{eau} dans des eaux souterraines (Cornelissen *et al.*, 2009). Ces travaux ont permis de déterminer la fraction libre (mesurée par POM) de la fraction totale (mesure du total par LLE²⁹).

1.3.1. Choix de la méthode pour la détermination des K_d par des échantillonneurs passifs

La gamme d'hydrophobicité couverte par les contaminants de notre étude correspond à des valeurs de $\log K_{\text{ow}}$ (pour les HAP selon Mackay *et al.* (1992) et selon Hawker et Connell (1988) pour les PCB) comprises entre 3,37 (Naphthalène) et 7,36 (CB 180). Ainsi le dispositif utilisé doit avoir une plage d'utilisation allant au minimum de 3,37 à 7,36 unités de $\log K_{\text{ow}}$. Potentiellement, tous les

²⁹ LLE : Extraction Liquide/Liquide effectuée dans une ampoule à décanter

échantillonneurs passifs décrits précédemment sont utilisables pour la détermination des concentrations dans l'eau interstitielle et donc des coefficients de partage sédiment-eau pour les familles de HAP et de PCB: SPME, SPMD, membrane LDPE, membrane caoutchouc silicone et POM.

Par ailleurs le choix de la technique dépend également de sa maîtrise. Une collaboration avec le laboratoire de Biogéochimie des Contaminants Organiques du centre Ifremer de Nantes a été réalisée. Ce laboratoire utilise la membrane LDPE comme échantillonneur passif avec l'obtention de très bons résultats. En outre, comme décrits plus haut, de nombreux travaux font état de l'utilisation de cet échantillonneur pour le suivi des COH, en particulier dans les sédiments (Tixier *et al.*, 2007; Cornelissen *et al.*, 2008a et b; Oen *et al.*, 2011; Allan *et al.*, 2012), ce qui permettra de comparer les résultats obtenus.

De même, Rusina *et al.* (2007) ont réalisé une étude comparative sur quatre types de polymère (LDPE, POM), caoutchouc silicone, incluant PDMS, et le polymère éthylène/octène (EXACT®) selon divers critères critiques pour une utilisation en tant qu'échantillonneur passif:

- la quantité d'interférences analytiques liée au relargage de polymères : Les polymères contiennent des résidus (non polymérisés) de type oligomères ou autres impuretés issus du processus de fabrication (Gruber *et al.*, 2000). L'extraction au solvant des échantillonneurs passifs peut extraire les oligomères et des impuretés qui peuvent interférer lors des analyses ;
- le gonflement de la phase après extraction : le solvant utilisé pour l'extraction peut également causer des gonflements et fragiliser la structure de la monophasé (Gruber *et al.*, 2000) ;
- les coefficients de diffusion intrinsèque du matériel : La diffusion dans l'échantillonneur ne devrait pas, de préférence, être un facteur de limitation pour l'atteinte de l'équilibre dans l'échantillonnage passif. Le transport de substances à l'intérieur des polymères est fonction du volume libre dans le polymère et de la mobilité segmentaire des chaînes polymériques. La température de transition vitreuse (T_g) d'un polymère caractérise ces propriétés. Les polymères avec une T_g basse (tel que le silicone) offrent une plus grande diffusivité au sein du matériel et donc une grande perméabilité des gaz et des composés organiques.

Selon les auteurs, une grande attention devrait être portée à l'utilisation du caoutchouc silicone. Cependant, malgré des coefficients de diffusion moins attractifs que la membrane caoutchouc silicone, la membrane LDPE présente un bon potentiel en tant qu'échantillonneur passif : des coefficients de

diffusion relativement élevés, un faible gonflement et une perte mineure du matériel lors des phases d'extraction, et une grande affinité pour les HAP.

1.3.2. Facteurs influençant la détermination du K_d par échantillonnage passif

Dans le cas d'une exposition d'échantillonneur passif en milieu fermé et en conditions contrôlées de laboratoire, deux facteurs majeurs peuvent influencer la détermination des coefficients de partage sédiment-eau : la salinité et l'appauvrissement du milieu.

La salinité (force ionique du milieu) affecte la solubilité des COH et donc les coefficients de partage entre la membrane et l'eau. Ainsi, Adams *et al.* (2007) ont comparé les $K_{mb,eau}$ de membranes en LDPE selon des concentrations en sels de différents niveaux. Ces auteurs ont pu mettre en évidence une augmentation d'un facteur 1,07 du coefficient de partage pour le phénanthrène et 1,05 pour le pyrène lorsque les essais ont été réalisés dans des solutions salées ($[NaCl] = 0,1\text{ M}$). Ces auteurs ont montré qu'il était possible d'estimer les variations du coefficient de partage membrane-eau en fonction de la salinité en utilisant l'équation de Setschenow (Schwarzenbach *et al.*, 2003 ; Adams *et al.*, 2007). Selon Schwarzenbach *et al.* (2003), la concentration moyenne en sel rencontrée dans les eaux marines est de $0,5\text{ mol.L}^{-1}$. En utilisant cette valeur dans l'équation de Setschnow et en considérant une valeur 0,3 pour les constantes de Setschnow (K_s) des HAP et des PCB, l'erreur induite sur le coefficient de partage $K_{mb,eau}$ est de 0,15. Selon Lohmann (2012), les incertitudes liées à la température et à la force ionique sur les $K_{mb,eau}$ sont faibles. D'après ces auteurs, la principale source d'erreur est liée à la détermination des $K_{mb,eau}$ dans l'eau ultra-pure.

L'appauvrissement :

Lors de l'exposition d'un échantillonneur passif à du sédiment en conditions contrôlées de laboratoire, le sédiment est considéré comme un réservoir infini pour assurer une concentration constante dans les pores du sédiment (Booij *et al.*, 2003a). Deux conditions doivent ainsi être respectées afin d'éviter l'appauvrissement du sédiment en contaminants :

- Premièrement, les quantités de contaminants extraites du sédiment devront être très faibles par rapport aux quantités initiales ;
- Deuxièmement, la désorption des contaminants du sédiment ne doit pas être limitante.

La première condition est respectée si la quantité sorbée sur la membrane ne dépasse pas 1 % de la quantité totale initiale pour les HAP et 10 % pour les PCB (Booij *et al.*, 2003a). Pour ce qui est de la

deuxième condition, Booij *et al.* (2003a) recommandent un rapport massique LDPE/[COT] égal ou inférieur à 0,05. En d'autres termes, un rapport inférieur à 0,05 permettrait de réduire l'épuisement des contaminants dans les sédiments à la suite de l'absorption dans le LDPE lors de l'exposition de l'échantillonneur. Ainsi, plus la teneur en carbone organique est faible, plus les membranes utilisées doivent être petites. Ces critères doivent être considérés dans l'élaboration du protocole opératoire afin de limiter l'appauvrissement du sédiment en contaminants.

Outre le respect de ces recommandations, il est important de vérifier si l'ajout de l'échantillonneur sélectionné n'est pas responsable d'une situation d'appauvrissement. Ainsi la capacité de sorption de l'échantillonneur doit être négligeable par rapport à celle du sédiment. Afin de vérifier cette condition, Brand *et al.* (2012) proposent d'utiliser les composés de références de performance (PRC) comme indicateurs. Les PRC servent de contrôle qualité et fournissent des informations sur les échanges entre la membrane et le milieu. Les PRC sont des composés qui ne sont pas présents à l'état naturel et qui présentent des propriétés et des structures similaires aux composés étudiés (Booij *et al.*, 1998). Ces composés sont introduits sur l'échantillonneur passif avant exposition et diffusent de la membrane vers le milieu. Les échanges entre la membrane et la solution sont considérés comme isotropiques : la diffusion des PRC vers le milieu est représentative de la diffusion des contaminants présents du milieu vers la membrane (Huckins *et al.*, 2006).

Si la capacité de sorption de l'échantillonneur est négligeable par rapport à celle des sédiments, les PRC se désorberont complètement de l'échantillonneur. Un relargage incomplet des PRC indiquerait soit que l'équilibre n'a pas été atteint, soit que la capacité de sorption de l'échantillonneur passif est trop importante par rapport à celle du sédiment. Afin de quantifier le phénomène, ces mêmes auteurs proposent d'utiliser le facteur de distribution (DF), correspondant au rapport à l'équilibre de la quantité de PRC restant dans la membrane et de la quantité de PRC dans le sédiment (Equation 5-3).

$$DF = C_{LDPE (PRC) eq} / C_{SED (PRC) eq} \quad \text{Equation 5-3}$$

avec : $C_{LDPE (PRC) eq}$ et $C_{SED (PRC) eq}$, la concentration de PRC dans la membrane et dans le sédiment à l'équilibre, respectivement.

Ce rapport DF représente également le rapport entre la capacité de sorption de la membrane et celle du sédiment. Ainsi selon Brand *et al.* (2012), lorsque la valeur DF est de 0,1 ou moins, la capacité de sorption de l'échantillonneur est très faible par rapport à celle du sédiment. Par conséquent, la C_{eau} calculée ne sera pas affectée de façon significative par la présence de l'échantillonneur. A l'inverse, une valeur de DF supérieure à 0,1 signifie que la capacité de sorption du sédiment est faible par

rapport à celle de l'échantillonneur. Par conséquent, la C_{eau} calculée ne serait pas exacte, mais sous-estimée.

A partir de la diffusion des PRC, nous pouvons donc suivre les cinétiques d'accumulation des analytes. Par exemple, un PRC avec un $\log K_{ow}$ de 5 qui s'est complètement désorbé indique que tous les analytes possédant un $\log K_{ow}$ inférieur ou égal à 5 ont atteint l'état d'équilibre et ainsi que la concentration en phase aqueuse peut être calculée à partir des coefficients de partage membrane-eau. Par contre, dans un cas contraire, si un PRC avec un $\log K_{ow}$ de 6 n'a absolument pas diffusé vers le milieu, cela signifie que les analytes présentant un $\log K_{ow}$ égal ou supérieur à 6 sont dans la phase d'accumulation et que l'équilibre n'est pas atteint, ou que la capacité de sorption de la membrane est plus grande que celle du milieu (sédiment).

Les PRC communément utilisés dans la détermination des K_d pour la famille des HAP, sont des composés deutérés avec des poids moléculaires (MW) généralement inférieurs à celui du chrysène- d_{12} (MW = 256). La famille des PCB est principalement représentée par des congénères qui ne sont pas présents dans les milieux testés (cf. Tableau 5-1).

Tableau 5-1 : PRC utilisés pour les HAP et les PCB dans le cadre d'études similaires.

PRC pour HAP	PRC pour PCB	Références
Phénanthrène- d_{10} , Chrysène- d_{12}	PCB 4, PCB 29, PCB 155, PCB 204	Booij <i>et al.</i>, 2003a
Phénanthrène- d_{10} , Pyrène- d_{10} , Chrysène- d_{12}		Fernandez <i>et al.</i>, 2009
Anthracène- d_{10} , Fluoranthène- d_{10} , Benzo[a]pyrène- d_{12} , Dibenz [a,h]anthracène- d_{14}	PCB 29, PCB 112, PCB 204	Léauté, 2008
	PCB 29, PCB 69	Tomaszewsky et Luthy, 2008
Phénanthrène- d_{10} , Chrysène- d_{12}		Fernandez <i>et al.</i>, 2009
	PCB 29, PCB 69, PCB 103, PCB 155, PCB 192	Oen <i>et al.</i>, 2011
Acénaphthène- d_{10} , Fluorène- d_{10} , Phénanthrène- d_{10} , Fluoranthène- d_{10} , Chrysène- d_{12} , Benzo[e]pyrène- d_{10}		Allan <i>et al.</i>, 2012

2. Stratégie de l'étude

Afin de mieux comprendre les interactions entre les contaminants organiques hydrophobes (COH) et la matière organique sédimentaire, nous avons entrepris d'évaluer la disponibilité des HAP et PCB natifs dans cinq sédiments de dragage de nature et de compositions différentes. Comme nous l'avons vu précédemment, l'affinité d'un contaminant pour une phase sédimentaire peut être représentée par le coefficient de partage K_d , qui correspond au rapport des concentrations à l'équilibre dans l'eau et dans les sédiments. Pour cela, des échantillonneurs passifs de type membrane LDPE ont été exposés aux diverses phases sédimentaires en conditions contrôlées de laboratoire. A l'équilibre, à partir de la détermination des concentrations dans l'eau et dans le sédiment, les coefficients de partage sédiment-eau (K_d) de plusieurs contaminants de la famille des HAP (14) et des PCB (22 à 36) ont été déterminés pour les cinq sédiments frais. Afin d'évaluer l'influence du séchage/humectage en condition oxydante sur la (bio)disponibilité des COH, les essais ont été renouvelés sur trois des cinq sédiments après maturation. Une attention particulière a été portée sur le contrôle de l'appauvrissement des sédiments par l'utilisation de composés de références de performances. Les coefficients de partage déterminés expérimentalement ont ensuite été confrontés à divers modèles mécanistiques, en considérant la matière organique amorphe, condensée et les hydrocarbures comme phases de sorption et à des modèles empiriques axés principalement les caractéristiques physico-chimiques des contaminations et d'une seule phase de sorption.

3. Détermination expérimentale du K_d basée sur l'utilisation des membranes LDPE

Les premiers essais ont été réalisés sur les sédiments frais afin de comparer les valeurs de K_d obtenues en fonction de la nature et la composition des sédiments.

Dans un deuxième temps, la détermination expérimentale des K_d a été effectuée sur les sédiments maturés (540 jours). Au vu du temps imparti et du travail nécessaire, les essais ont porté sur trois des cinq sédiments : un sédiment marin (Marseille), un sédiment de canal (Lens) et celui de bassin de décantation des eaux d'autoroutes (Evry).

3.1. Méthodes expérimentales

3.1.1. Préparation des suspensions sédiments-eau

3.1.1.1. Cas des sédiments frais

L'étude des coefficients de partage a porté sur les cinq sédiments étudiés. Après homogénéisation dans les fûts de réception, les sédiments ont été analysés en triplicat afin de déterminer la teneur initiale en contaminants hydrophobes. L'extraction a été réalisée par ASE comme présentée dans l'Annexe II. De même, la composition en hydrocarbure total, en carbone organique total et en black carbon (BC) a été déterminée sur les cinq sédiments de dragage. La méthodologie est décrite en Annexe II. Les essais ont été réalisés dans des pots en verre de 280 ml. Entre 310 et 400 g de sédiments frais ont été utilisés par pot. 17 pots par sédiments ont été préparés afin de réaliser la cinétique d'accumulation.

3.1.1.2. Cas des sédiments maturés

Les essais ont porté sur trois des cinq sédiments maturés : Marseille, Lens et Evry. Près de 2 kg de sédiments maintenus entre 40 et 60 % de leur capacité de rétention, au temps $t=540$ jours, ont été prélevés. Après quartage entre 180 et 260 g de sédiment ont été introduits dans des pots en verre de 280 ml. Entre 110 et 140 ml d'eau milliQ ont été ajoutés afin de conserver des suspensions (masse sédiment sec / masse sédiment humide) comparables aux essais effectués sur les sédiments frais. Les suspensions eau-sédiment ont été placées à l'abri de la lumière, deux semaines avant leur utilisation.

3.1.2. Préparation des membranes

Des membranes de 2,5 cm de large et 5 cm de long ont été découpées à partir d'un rouleau de tube en polyéthylène basse densité (Brenwood Plastic). Les membranes ont ensuite été lavées dans deux bains successifs de cyclohexane pendant 24 heures, puis dans un troisième bain de méthanol pendant 12h afin d'éliminer toute trace de monomère qui pourrait interférer ultérieurement dans l'analyse. Des blancs de manipulation ont été réalisés sur cinq membranes lavées. La verrerie utilisée dans les essais a préalablement été calcinée par passage au four à 450°C.

3.1.3. Dopage des membranes

Afin de suivre les échanges entre les membranes et la suspension de sédiments, des composés de références et de performances (PRC) ont été introduits dans les membranes avant exposition. Pour cela, des composés deutérés ont été utilisés pour les HAP, et des PCB non présents dans les sédiments étudiés pour les PCB. Les composés choisis pour les HAP sont : l'anthracène- d_{10} , le fluoranthène- d_{10} , le chrysène- d_{12} , le benzo[*a*]pyrène- d_{12} , le dibenz[*a,h*]anthracène- d_{14} et pour les PCB : PCB 10, PCB 14, PCB 29, PCB 112, PCB 204. La Figure 5-6 situe les PRC en fonction des $\log K_{ow}$ des molécules cibles.

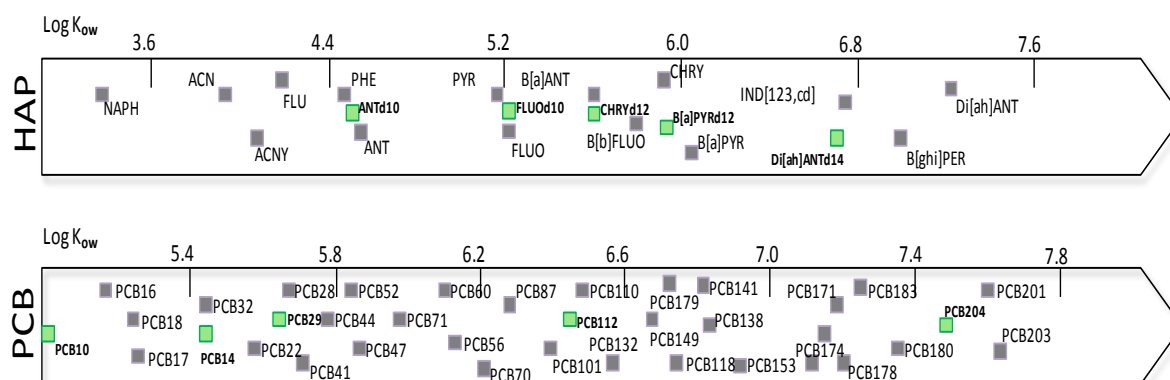


Figure 5-6 : Représentation des composés natifs (■) et des PRC utilisés (■) pour les HAP et les PCB selon le $\log K_{ow}$ des composés.

La méthode choisie pour le dopage des PRC sur les membranes est celle décrite par Booij *et al.* (2002). Les PRC ont été introduits sur les membranes par exposition pendant 24h à une solution méthanol-eau (80/20, v/v) de 1,6 litres contaminée avec les PRC. Au total, 27 membranes soit 2,43 g de membrane LDPE ont été dopées. Les concentrations nécessaires pour la pré-contamination des

membranes par les différents PRC ont été déterminées à partir du volume de bain, de la quantité de LDPE exposée, des concentrations finales attendues et des coefficients de partage LDPE-solution, comme décrit par l'équation 5-4. Le dopage des membranes a été effectué à l'abri de la lumière.

$$N_t = N_m \left(\frac{V_s + n \cdot m_m \cdot K_{ms}}{m_m \cdot K_{ms}} \right) \quad \text{Equation 5-4}$$

avec : N_t la quantité de PRC à ajouter, n le nombre de membranes et m_m la masse d'une membrane, V_s le volume de solvant, K_{ms} le coefficient de partage membrane-solution méthanol-eau (80/20, v/v) et N_m la quantité en PRC attendue.

A la sortie du bain, les membranes ont été séchées, puis conservées dans des pots en verre couverts d'une feuille d'aluminium calcinée, et fermées hermétiquement par un couvercle. Les membranes ont été stockées au congélateur (-20°C) avant leur utilisation.

Sur un batch de 27 membranes dopées, quatre d'entre elles ont été extraites et analysées afin de déterminer la quantité exacte de PRC introduite sur les membranes. La moyenne des quantités des quatre membranes détermine la quantité initiale pour l'ensemble des membranes du même bain. Afin de valider la méthode de dopage, le dopage des membranes est accepté lorsque le coefficient de variation est inférieur à 10 %.

Malgré des variations constatées inter-batch, les variations des quantités intra-batch sont acceptables selon les limites de validation fixées dans cette étude. Pour les HAP, les quantités sur les membranes sont comprises entre 4661 et 133 716 ng.g⁻¹ avec des coefficients de variation inférieurs ou égaux à 9. Pour les PCB, les quantités fixées sur les membranes varient entre 2207 et 38 840 ng.g⁻¹ avec des coefficients de variation inférieurs à 10. La phase de dopage des membranes est essentielle dans la méthode pour la détermination des K_d . Cependant, les écarts constatés entre les bains pour les différents PRC malgré une méthodologie respectée sous-entendent qu'il est essentiel de s'assurer de l'homogénéité des bains. Il est donc fortement recommandé, pour chaque bain de dopage, de sacrifier quatre à cinq membranes afin de contrôler le dopage (niveau et reproductibilité) pour toutes les membranes du bain.

3.1.4. Exposition des membranes à la suspension sédiment-eau

Les membranes ont été sorties du congélateur quatre heures avant la mise en place des essais. Les membranes ont été placées dans les pots de 280 ml remplis de sédiments (cf. § 3.1.1.1 et 3.1.1.2). Les membranes pesées ont été introduites au milieu des pots à l'aide d'une pince métallique préalablement

nettoyée au méthanol, ce qui permet un contact avec le sédiment sur les deux faces. Les pots ont ensuite été couverts avec une large bande de Téflon et le couvercle a été vissé. Les pots ont ensuite été placés sur un agitateur rotatif à vitesse constante (5 tpm) pendant 46 jours à l'abri de la lumière. Aux temps définis ($t=1, 2, 4, 7, 10, 14, 18, 22, 25, 29, 32, 39, 46$ jours), les membranes ont été retirées du système, lavées dans deux bains successifs avec de l'eau milli-Q-UV et séchées à l'air libre pendant quelques minutes. Au temps $t=14$ et 46 jours, des triplicats ont été réalisés.



Figure 5-7 : Agitateur rotatif utilisé dans les essais d'accumulation des contaminants sur les membranes LDPE.

Chaque membrane a ensuite été extraite avec deux bains consécutifs de cyclohexane pendant 20 h et 8 h, respectivement. Trois étalons de rendement pour les HAP et pour les PCB ont été ajoutés dès le premier bain (acénaphthylène- d_{10} , pyrène- d_{10} , pérylène- d_{12} , PCB 30, PCB 145, PCB 198). Les deux extraits ont été rassemblés. Les extraits ont été concentrés et ramenés à un volume de 500 μl . Le phénanthrène- d_{10} , l'indéno[1,2,3-*c,d*]pyrène- d_{12} , le PCB 78 et le Mirex ont été ajoutés comme étalons internes, pour les HAP et PCB respectivement. Les échantillons ont par la suite été analysés en chromatographie en phase gazeuse triples quadripôles (Annexe II). Trois membranes non exposées aux sédiments, mais soumises au même mode opératoire ont été utilisées comme contrôle.

3.1.5. Calcul du K_d à partir des essais

En présence d'un système triphasique à l'équilibre, la quantité totale en contaminants initialement présente dans les sédiments ($Q_{\text{tot}} = Q_{\text{sed}}$ à $t=0$) se répartit entre trois phases :

$$Q_{\text{tot}} = Q_{\text{Sed}}^{t=0} = Q_{\text{Sed}}^{eq} + Q_{\text{mb}}^{eq} + Q_{\text{eau}}^{eq} \quad \text{Equation 5-5}$$

avec :

$$Q_{Sed}^{t=0} = C_{Sed}^{t=0} \cdot M_{sed} \quad \text{Equation 5-6}$$

$$Q_{Sed}^{eq} = C_{Sed}^{eq} \cdot M_{sed} \quad \text{Equation 5-7}$$

$$Q_{mb}^{eq} = C_{mb}^{eq} \cdot M_{mb} \quad \text{Equation 5-8}$$

$$Q_{eau}^{eq} = C_{eau}^{eq} \cdot V_{eau} \quad \text{Equation 5-9}$$

où $Q_{Sed}^{t=0}$, Q_{Sed}^{eq} , Q_{mb}^{eq} , et Q_{eau}^{eq} sont les quantités de contaminants dans chaque phase à l'instant initial ($t=0$) ou à l'équilibre (eq) exprimées en ng ; $C_{Sed}^{t=0}$, C_{Sed}^{eq} (ng.g⁻¹ p.s.), C_{mb}^{eq} (ng.g⁻¹ de PE) et C_{eau}^{eq} (ng.L⁻¹) la concentration dans chaque phase ; M_{sed} et M_{mb} les masses, en g, de sédiment et de membrane ; et V_{eau} , le volume d'eau en litre (Léauté, 2008).

Les composés dans chaque phase solide sont à l'équilibre avec la phase aqueuse :

$$K_d = \frac{C_{sed}^{eq}}{C_{eau}^{eq}} \quad \text{Equation 5-12}$$

où K_d est le coefficient de partage des concentrations entre le sédiment et l'eau, en L.g⁻¹.

De même, K_{mb-eau} , le coefficient de partage des concentrations à l'équilibre entre la membrane et l'eau peut s'exprimer comme suit :

$$K_{mb-eau} = \frac{C_{mb}^{eq}}{C_{eau}^{eq}} \quad \text{Equation 5-11}$$

La résultante des deux équations est :

$$K_d = \left(\frac{C_{Sed}^{eq} \cdot K_{mb-eau}}{C_{mb}^{eq}} \right) \quad \text{Equation 5-12}$$

avec

$$C_{Sed}^{eq} = \left(\frac{Q_{Sed}^{t=0} - Q_{mb}^{eq} - Q_{eau}^{eq}}{M_{sed}} \right) \quad \text{Equation 5-13}$$

D'où la relation suivante :

$$K_d = K_{mb-eau} \left(\frac{C_{Sed}^{t=0}}{C_{mb}^{eq}} - \frac{M_{mb}}{M_{sed}} - \frac{V_{eau}}{(K_{mb-eau} \cdot M_{sed})} \right) \quad \text{Equation 5-14}$$

Ainsi, il apparaît que, pour un contaminant donné, le K_d peut être déterminé à partir de la concentration initiale en contaminant dans le sédiment ($C_{sed\ t=0}$), de la concentration à l'équilibre dans la membrane ($C_{mb\ eq}$), des masses de sédiments (M_{sed}) et de membrane (M_{mb}), du volume d'eau (V_{eau}) et du coefficient de partage de la membrane-eau (K_{mb-eau}).

Les K_{mb-eau} ont été calculés à partir de Smedes et al. (2009). Ces auteurs ont établi plusieurs relations entre le log K_{LDPE} , le log K_{ow} et la masse molaire (MW). Dans le cadre de notre étude, les coefficients de partage K_{LDPE} seront calculés à partir des MW pour les HAP et les PCB, en considérant également la position (*ortho*, *meta*, *para*) des atomes de chlore pour les PCB.

3.1.6. Incertitude liée à la méthode

L'incertitude a été calculée à partir de l'équation de propagation des erreurs. Cette équation permet de sommer les erreurs liées aux différentes étapes qui ont permis le calcul de la valeur de K_d .

$$\left(\frac{\sigma K_d}{K_d} \right)^2 = \left(\frac{\sigma C_{sed}^{Eq}}{C_{sed}^{Eq}} \right)^2 + \left(\frac{\sigma C_{mb}^{Eq}}{C_{mb}^{Eq}} \right)^2 + \left(\frac{\sigma K_{mb-eau}}{K_{mb-eau}} \right)^2 \quad \text{Equation 5-15}$$

avec : σC_{sed}^{Eq} , σC_{mb}^{Eq} et σK_{mb-eau} , les écarts-types de la concentration dans le sédiment à l'équilibre, de la concentration dans la membrane à l'équilibre et les erreurs liées au coefficient de partage membrane-eau, respectivement.

L'écart-type de la concentration dans le sédiment (σC_{sed}^{Eq}) a été calculé à partir des résultats de triplicat. L'écart-type dans la détermination de la concentration à l'équilibre dans la membrane (σC_{mb}^{Eq}) a été obtenu par le logiciel SigmaPlot® par régression des différents points de la courbe d'accumulation des COH dans la membrane.

Pour ce qui des écarts-types sur le coefficient de partage membrane-eau, en se basant sur les erreurs liées à la méthode selon Smedes *et al.* (2009), les σK_{mb-eau} varient de 0,09 à 0,13 pour les PCB et HAP, respectivement. Cependant, ces écarts-types correspondent à une erreur intralaboratoire et ne prennent donc pas en considération les valeurs obtenues par d'autres travaux (Booij *et al.*, 2003a ; Adams *et al.*,

2007 ; Hale *et al.*, 2010). Dans une étude récente, Lohmann *et al.* (2012) a évalué la variabilité interlaboratoire pour la détermination du $\log K_{LDPE-eau}$. L'erreur a été estimée à 0,18 unité log pour les HAP (9) et les PCB (18) sauf pour les HAP avec cinq et six cycles aromatiques, dont l'erreur a été estimée à 0,78 unité log. A noter que cette étude d'intervariabilité a porté sur 2 à 7 laboratoires en fonction des contaminants considérés, voire 2 à 4 pour les HAP de plus haut poids moléculaire.

D'une manière plus générale, Lohmann *et al.* (2012) concluent que les variations interlaboratoires pour la détermination des coefficients de partage entre les échantillonneurs passifs et l'eau sont comprises entre 0,2 et 0,5 unité logarithmique.

L'erreur totale dans une détermination du K_d provient donc de la somme des erreurs aux carrés liées à la détermination (C_{mb}^{Eq} , C_{sed}^{Eq}) ou à l'utilisation d'une valeur dérivée (K_{mb-eau}). Les erreurs liées à C_{mb}^{Eq} et C_{sed}^{Eq} sont dites aléatoires et dépendent de la reproductibilité de la méthode d'extraction et d'exposition tandis que l'erreur σK_{mb-eau} est considérée comme un biais unique. Cependant, la principale et majeure erreur provient de l'incertitude liée au $K_{LDPE-eau}$. Par exemple, un biais de 0,2 unité log sur le $K_{LDPE-eau}$ résulte en une erreur de 0,2 unité log sur la concentration et sur le K_d estimés des composés.

3.2. Résultats et discussion

3.2.1. Cas des sédiments frais

3.2.1.1. Echanges entre la membrane LDPE et le système sédiment-eau

3.2.1.1.1. Accumulation des COH dans les membranes LDPE

Les résultats des rendements d'extraction sur l'ensemble des essais sont présentés par les Figures 5-8 et 5-9, respectivement pour les étalons de rendement des HAP et des PCB.

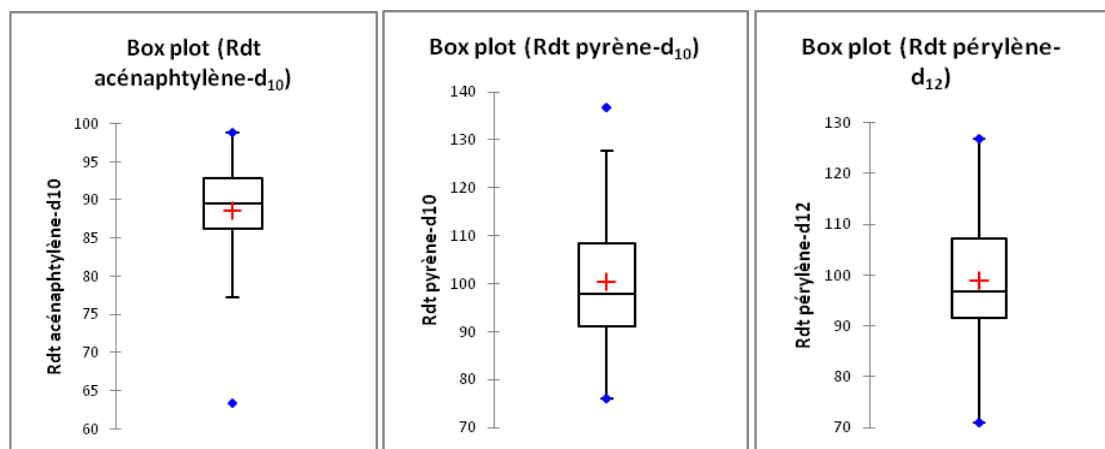


Figure 5-8 : Box plot des rendements obtenus pour les étalons de rendement pour les HAP.

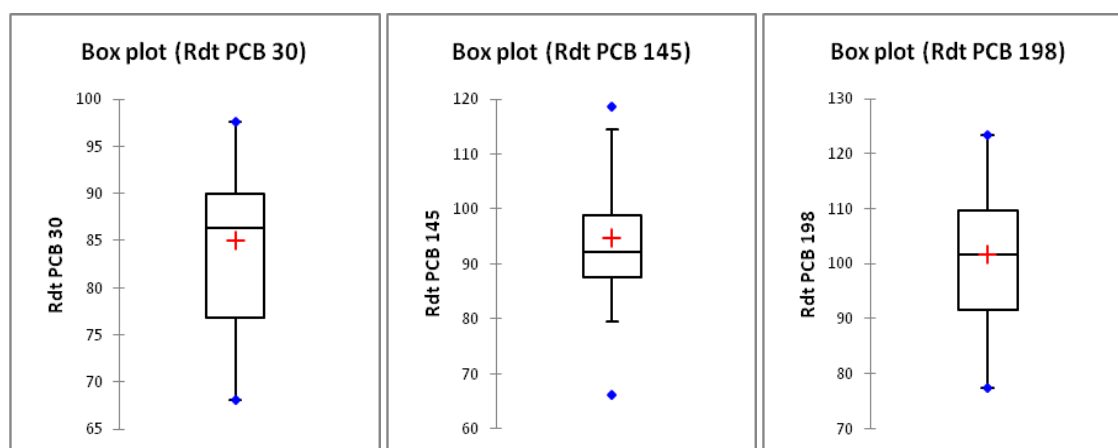


Figure 5-9 : Box plot des rendements des étalons de rendement pour les PCB.

Les rendements d'extraction pour les HAP varient de 63 à 98 %, de 76 à 136 %, et de 71 à 126 % pour l'acénaphthylène-d₁₀, le pyrène-d₁₀ et le pérylène-d₁₂, respectivement. Les rendements d'extraction pour les PCB varient de 68 à 97 %, de 66 à 118 % et de 77 à 123 % pour le PCB 30, PCB 145 et PCB 198, respectivement. Les étapes de concentration des extraits des échantillons, par l'évaporateur rotatif et l'évaporateur sous jet d'azote, sont potentiellement les causes des rendements les plus bas observés pour les composés les plus légers. La variabilité des rendements d'extraction peut également être expliquée par ces opérations à réaliser sur l'extrait avant l'injection. Cependant, malgré la variabilité constatée, les moyennes et les médianes sont proches, ce qui *a priori* correspondrait à une distribution normale des rendements. La connaissance des rendements des étalons de rendement est utilisée d'un

point de vue qualitatif. En effet, les concentrations des composés cibles ne font pas l'objet de corrections. Les échantillons présentant des rendements d'extraction inférieurs à 85 % et supérieurs à 115 % sont exclus du jeu de données dans la suite du travail. Les valeurs rejetées selon les critères de validation énoncés ci-dessus n'ont pas été utilisées pour déterminer les concentrations dans les eaux interstitielles.

Les quantités en HAP et en PCB accumulées dans les membranes sont supérieures aux limites de quantification (5 à 65 pg.g⁻¹ de membrane pour les HAP et de 15 à 90 pg.g⁻¹ de membrane pour les PCB). Les concentrations en HAP et en PCB dans les blancs et dans les membranes de contrôle ont été inférieures aux limites de quantification. Les courbes d'accumulation pour le sédiment de NB sont présentées dans la Figure 5-10 pour les HAP et dans la Figure 5-11 pour les PCB. Des résultats comparables ont été obtenus pour les quatre autres sédiments.

Des courbes similaires ont été précédemment rapportées par plusieurs auteurs (Booij *et al.*, 2003a ; Allan *et al.*, 2012 ; Smedes *et al.*, 2013). L'analyse des membranes en triplicat aux temps 14 et 46 jours présente de faibles écarts-types et montre une bonne reproductibilité (CV varie entre 1 et 9% pour les HAP et de 1 à 11% pour les PCB).

Selon les graphiques présentés, l'équilibre est atteint entre 1 et 3 jours pour les HAP avec un $\log K_{ow} < 4,07$, en 10 jours pour les molécules avec des $\log K_{ow}$ compris entre 4,18 et 4,54, entre 14 et 24 jours pour les molécules avec $\log K_{ow}$ compris entre 5,61 et 6,04, et en 42 jours et plus pour les molécules avec $\log K_{ow} < 6,75$. Par équilibre, nous entendons que la concentration à 46 jours est supérieure ou égale à 95 % de la concentration à l'équilibre calculée (Bayen *et al.*, 2009). Ainsi, pour une même valeur de K_{ow} , les PCB, atteignent l'équilibre plus rapidement que les HAP. Ainsi, plus le $\log K_{ow}$ augmente, plus les temps d'équilibrage sont importants. La plupart des contaminants cibles ont atteint l'équilibre en 46 jours, 92 % et 96 % pour les HAP et les PCB, respectivement.

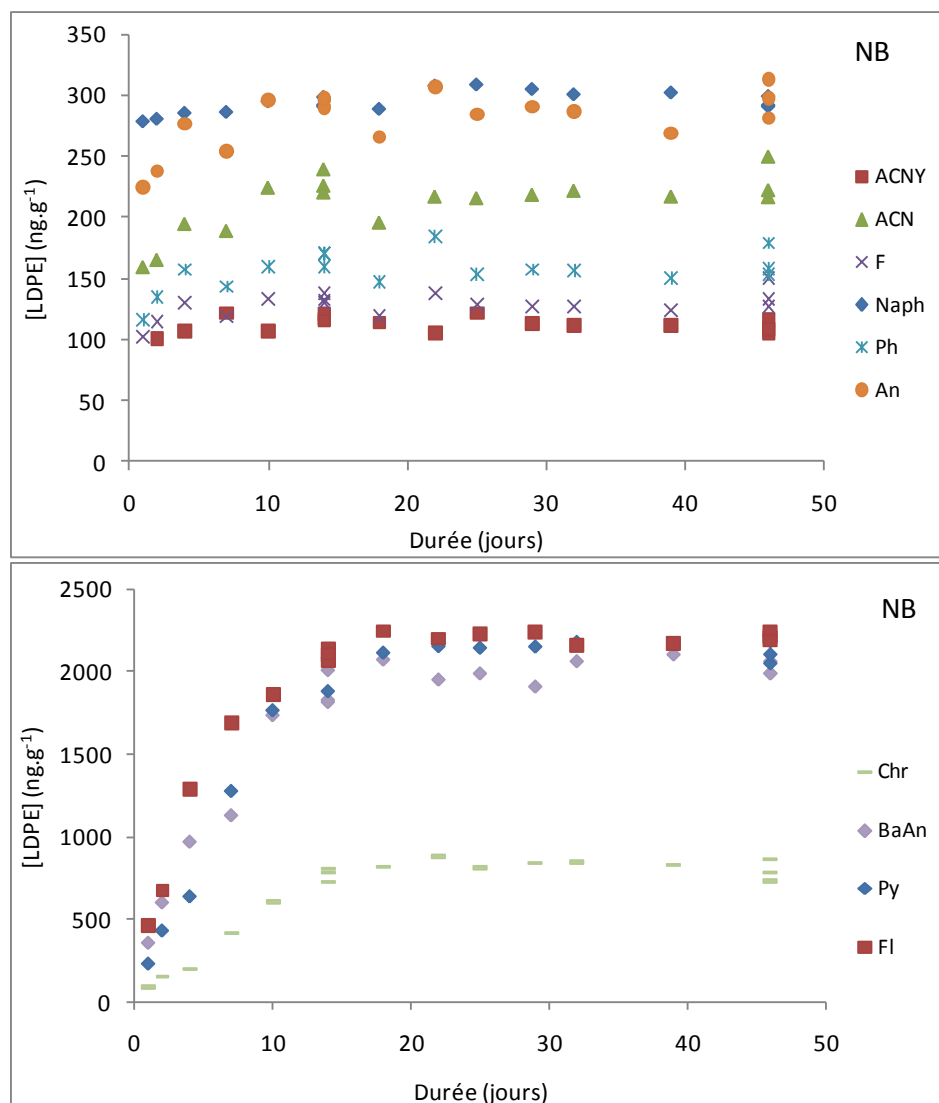


Figure 5-10 : Cinétiques d'accumulation de quelques HAP sur LDPE pour le sédiment de NB. Naphtalène (Naph - $\log K_{ow} = 3,37$), Acénaphtylène (ACNY - $\log K_{ow} = 4,07$), Acénaphtène (ACN- $\log K_{ow} = 3,92$), Fluorène (F- $\log K_{ow} = 4,18$), Phénanthrène (Ph- $\log K_{ow} = 4,46$), Anthracène (An- $\log K_{ow} = 4,54$), Fluoranthène (Fl- $\log K_{ow} = 5,22$), Pyrène (Py- $\log K_{ow} = 5,18$), Chrysène (Chr- $\log K_{ow} = 5,91$), Benz[a]anthracène (BaAn- $\log K_{ow} = 5,61$).

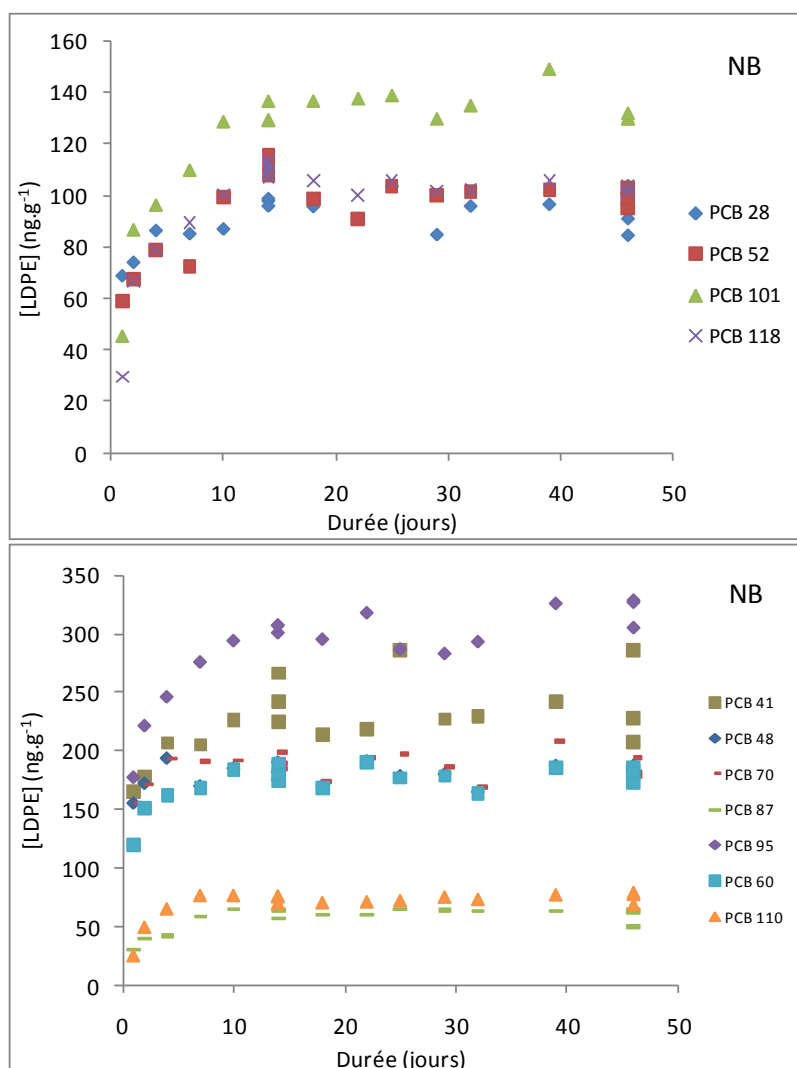


Figure 5-11 : Cinétiques d'accumulation des PCB sur LDPE pour le sédiment de NB. PCB 28 ($\log K_{ow}=5,67$), PCB 41 ($\log K_{ow}=5,69$), PCB 48 ($\log K_{ow}=5,78$), PCB 52 ($\log K_{ow}=5,84$), PCB 60 ($\log K_{ow}=6,11$), PCB 70 ($\log K_{ow}=6,20$), PCB 87 ($\log K_{ow}=6,29$), PCB 95 ($\log K_{ow}=6,13$), PCB 101 ($\log K_{ow}=6,35$), PCB 118 ($\log K_{ow}=6,74$).

Les courbes d'accumulation ont par la suite été modélisées par l'équation de cinétique de premier ordre comme illustré par la Figure 5-12 pour le sédiment de Lens pour 4 HAP. Ainsi, il a été possible de déterminer la concentration à l'équilibre (C_{sed}^{Eq}) et le taux d'échange avec la membrane (k_e). La modélisation des jeux de données a été effectuée avec le logiciel Sigmaplot® version 11 (Scientific computing, USA).

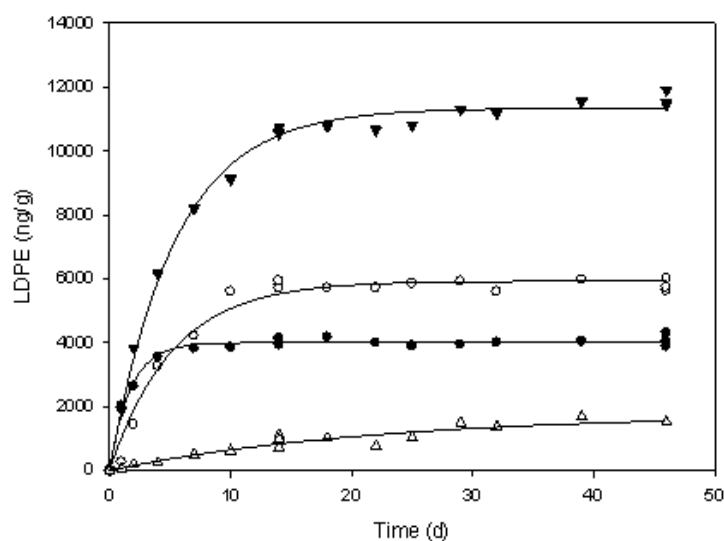


Figure 5-12 : Modélisation de l'accumulation de 4 HAP dans les membranes pour le sédiment de Lens selon l'équation 5-12 par le logiciel SigmaPlot® (▼ chrysène, ○ pyrène, ● phénanthrène, Δ dibenz[a,h]anthracène). Les coefficients de corrélation respectifs sont 0,975 ; 0,965 ; 0,978 et 0,981.

3.2.1.1.2. Taux d'échange entre la membrane et l'eau

Comme illustré par la Figure 5-13, pour chaque famille de contaminants, le taux d'échange k_e des composés natifs et des PRC est généralement bien corrélé avec le caractère hydrophobe des molécules, représenté ici par le $\log K_{ow}$.

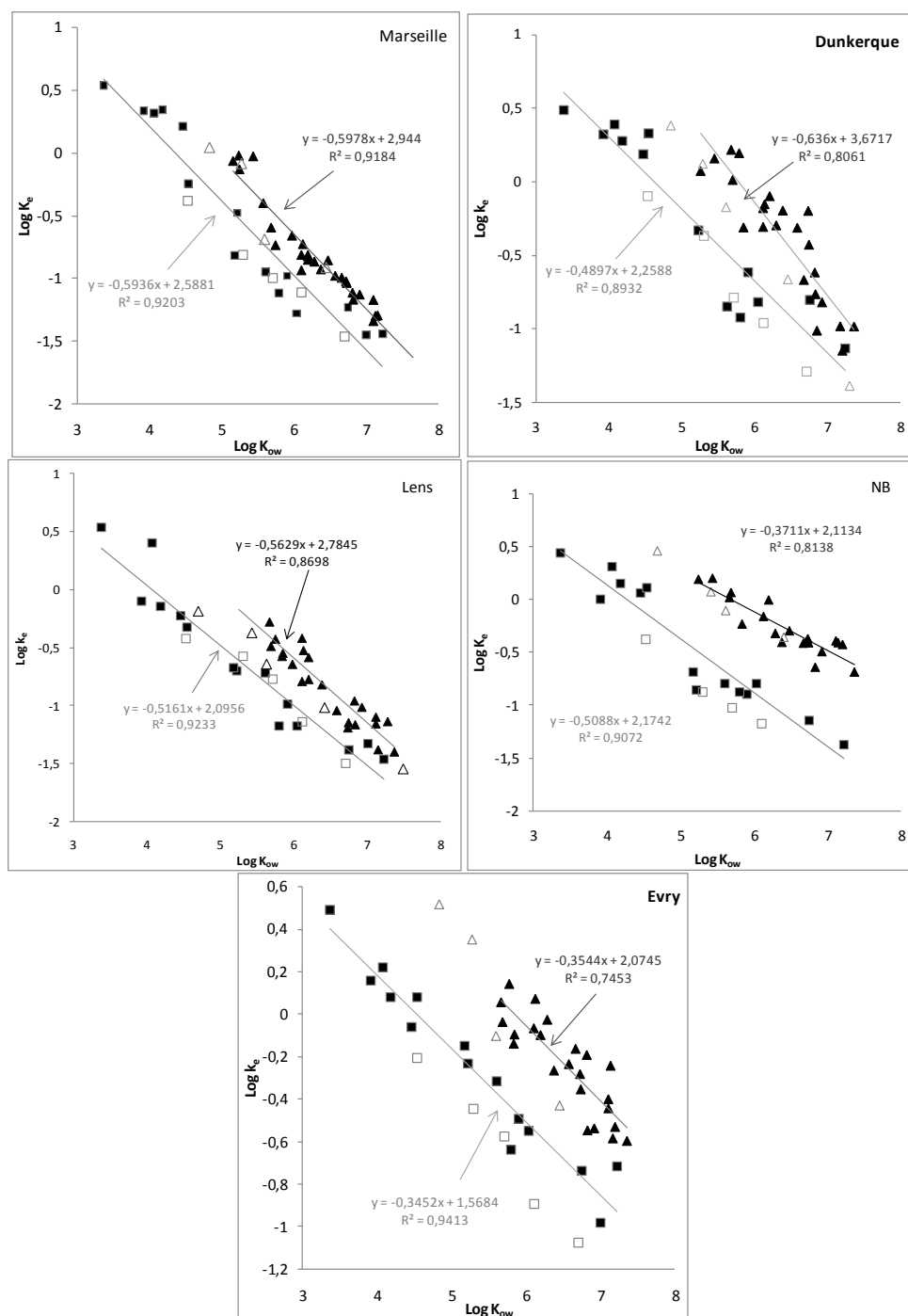


Figure 5-13 : Constante d'échange ($\log k_e$) en fonction du $\log K_{ow}$ pour les cinq sédiments pour les HAP (■), les PRC-HAP (□), les PCB (▲) et les PRC-PCB (△).

Les plus faibles taux d'échange entre la membrane et le sédiment ont été observés pour les composés les plus hydrophobes (par exemple pour le dibenz [*a,h*]anthracène et pour le PCB 180). Les constantes de taux d'échange pour les contaminants natifs et les PRC correspondants sont du même ordre de grandeur. Des résultats similaires ont été obtenus par Booi *et al.* (2003a), Tomaszewski et Luthy 2008

et Allan *et al.* (2012) avec des bandes LDPE exposées à des sédiments marins contaminés. Pour une même valeur de $\log K_{ow}$, des constantes d'échange plus élevées ont été systématiquement observées pour les PCB que pour les HAP comme l'illustre la Figure 5-13. Cette différence pourrait s'expliquer par la plus grande solubilité des PCB, mais également par les différents mécanismes de sorption et les interactions avec les différentes phases de sédiments. Egalement, des diffusions différentes dans la membrane LDPE pourraient aussi être une explication. Récemment, Rusina *et al.* (2010a) ont montré que les PCB présentaient des coefficients de diffusion (D) dans les LDPE plus élevés que les HAP pour une même valeur de K_{ow} , ce qui confirme que la nature des composés organiques influe sur la diffusion dans les polymères.

Pour chaque sédiment, le logarithme du taux d'échange des PRC ($\log k_e$ (jour^{-1})) a été tracé en fonction de $\log K_{ow}$ dans la Figure 5-14 pour les HAP et dans la Figure 5-15 pour les PCB.

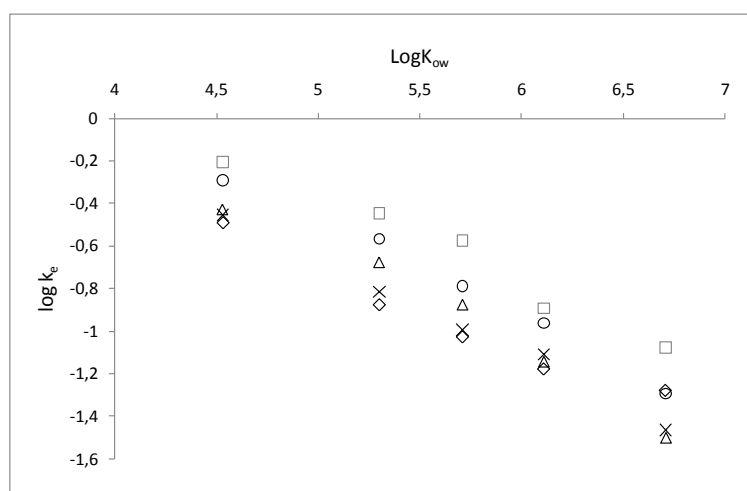


Figure 5-14 : $\log k_e$ des PRC-HAP dans les membranes LDPE pour les sédiments d' Evry (□), de Dunkerque (○), de Lens (△), de Marseille (×) et de NB (◇).

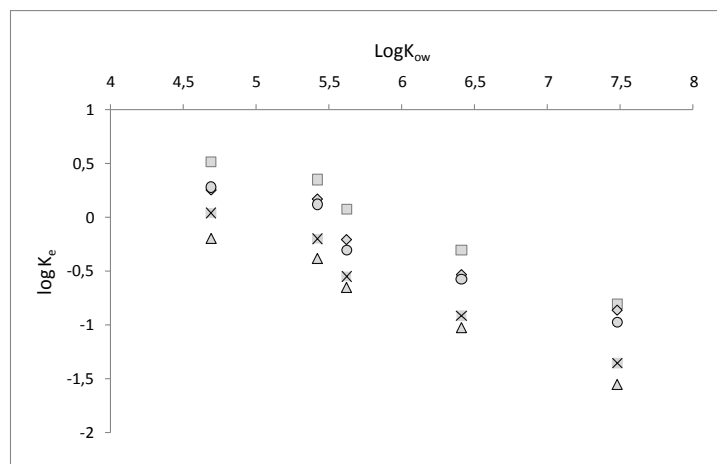


Figure 5-15 : Log k_e des PRC-PCB dans les membranes LDPE pour les sédiments d' Evry (□), de Dunkerque (○), de Lens (△), de Marseille (×) et de NB (◇).

Comme décrit ci-dessus, les taux d'échange les plus élevés ont été observés pour les PRC les moins hydrophobes (anthracène- d_{10} et le PCB 10). Les valeurs obtenues dans cette étude sont comparables à celles rapportées par Booij *et al.* (2003a) et Tomaszewski et Luthy (2008). Des différences entre les valeurs de log k_e peuvent être observées entre les cinq sédiments bien que toutes les incubations ont été réalisées dans les mêmes conditions. Les valeurs de log k_e les plus élevées ont été observées pour le sédiment d'Evry pour les HAP et les PCB. Les constantes d'échanges augmentent suivant l'ordre Nimy Blaton < Marseille < Lens < Dunkerque < Evry pour les HAP et les PCB. Récemment Smedes *et al.* (2013) ont montré que la teneur en sédiments de la suspension a une grande influence sur le taux d'accumulation (ou d'échange). Selon ces auteurs, le taux d'accumulation augmente avec la teneur en sédiments de la suspension. Dans notre étude, pour les cinq sédiments, les suspensions utilisées présentaient des teneurs en sédiments assez similaires qui variaient de 0,40 (Lens) à 0,46 (Evry) g de sédiments par g de suspension. La légère différence de teneur en sédiment entre les suspensions peut expliquer les taux d'échanges les plus élevés observés pour Evry. Toutefois, ce paramètre ne peut pas expliquer les taux d'échanges les plus faibles observés pour Nimy Blaton. En outre, selon Booij *et al.* (2003a), lorsque la résistance du transfert de masse des contaminants dans la membrane est principalement liée au processus de la couche limite de diffusion et non à une résistance liée à la diffusion à l'intérieur de l'échantillonneur, les différences observées dans les taux d'échange pourraient s'expliquer par des différences de propriétés de sorption des sédiments (granulométrie, porosité, COT, BC, teneur en hydrocarbures). Les valeurs les plus élevées de log k_e ont ainsi été observées dans le sédiment d'Evry, qui se caractérise par une texture sableuse avec une faible teneur en carbone organique (Tableau 2-15). D'autre part, Nimy Blaton a présenté les valeurs de log k_e les

plus basses. Or, ce sédiment se caractérise par une texture limono-argileuse avec une forte teneur en carbone organique.

3.2.1.2. Contrôle de l'état d'appauvrissement des sédiments

Afin d'éviter l'appauvrissement des contaminants dans les sédiments, Booij *et al.* (2003a) ont proposé deux recommandations pour la conception expérimentale. La première était que la capacité tampon du sédiment doit être suffisante pour assurer les concentrations aqueuses constantes. A cet égard, les quantités de contaminants extraites de la phase de sédiments devraient être faibles par rapport aux quantités initiales ($< 1\%$). Afin d'éviter l'appauvrissement des COH dans le sédiment, ces mêmes auteurs préconisent de la réaliser l'essai pour rapport massique LDPE/[COT] inférieur à 0,05. La présente expérience a donc été conçue pour respecter ces deux recommandations, à savoir que les quantités accumulées sur les membranes étaient inférieures à 1% de la quantité totale de la suspension pour les HAP et les PCB, mais également que les ratios LDPE/[COT] étaient six fois inférieures à 0,05. Outre le respect des recommandations précédentes, déduire la concentration de l'eau interstitielle de ce genre d'expérience nécessite de vérifier si une situation de non-appauvrissement a vraiment été obtenue lors de l'exposition des membranes LDPE. La capacité de sorption de l'échantillonneur doit être négligeable par rapport à celle du sédiment. L'appauvrissement des sédiments en COH a été suivi par l'utilisation de PRC selon la méthode proposée par Brand *et al.* (2012). Si la capacité de sorption de l'échantillonneur est négligeable par rapport à celle des sédiments, les PRC se libéreront complètement de l'échantillonneur. Une désorption incomplète indiquerait soit que l'équilibre n'a pas été atteint, soit qu'un appauvrissement du sédiment a eu lieu. Le facteur de distribution (DF) correspondant au rapport de la quantité de PRC restant dans la membrane et de la quantité de PRC dans le sédiment à l'équilibre a ainsi été calculé pour tous les PRC de chaque sédiment selon l'équation 5-3 (page 218).

Les DF varient de 0,02 pour le fluoranthène- d_{10} (Marseille) à 1,68 pour le PCB 204 (Evry). La Figure 5-16 présente les valeurs de DF obtenues pour les différents PRC utilisées dans la présente étude pour le sédiment de Lens.

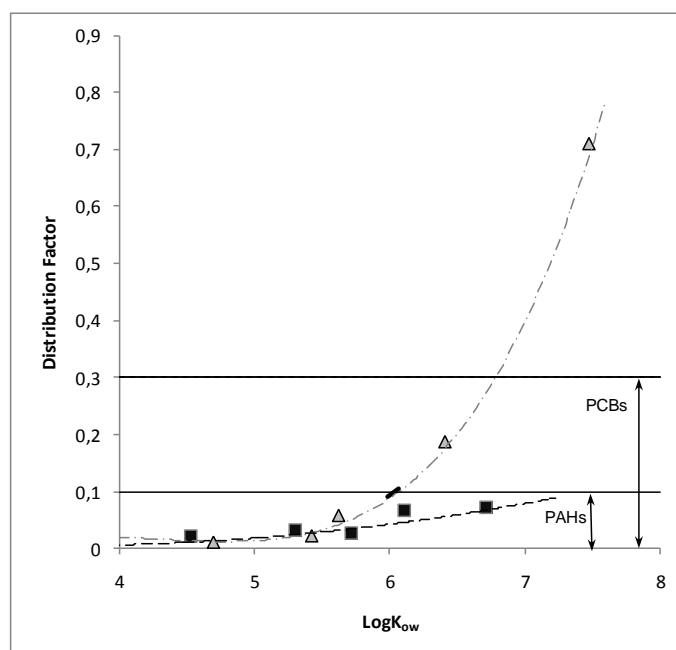


Figure 5-16 : Facteurs de distribution (DF) obtenus pour les PRC-HAP (■) et pour les PRC-PCB (▲) en fonction du $\log K_{ow}$ pour le sédiment de Lens. Les lignes horizontales présentent les DF fixes de 0,1 et 0,3, limite pour les HAP et les PCB, respectivement.

Lorsque la valeur DF est inférieure ou égale à 0,1, la capacité de sorption de l'échantillonneur est très faible par rapport à celle du sédiment. Par conséquent, la C_{eau} mesurée ne sera pas affectée de façon significative par l'épuisement des analytes dans les sédiments.

Dans les conditions expérimentales, en utilisant des bandes LDPE, l'augmentation exponentielle de DF avec le $\log K_{ow}$ ne peut pas être expliquée par un état de non-équilibre puisque d'après les courbes de dissipation des PRCs (résultats non présentés) les concentrations n'évoluent plus au cours des dix derniers jours d'incubation. Ainsi l'augmentation croissante du DF en fonction de l'hydrophobicité des molécules serait la résultante à la fois des propriétés de la membrane et de celles des sédiments. Des valeurs élevées de DF signifient que la capacité de sorption dans le sédiment est plus faible que celle de l'échantillonneur et indiquent probablement que l'échantillonneur passif appauvrit le sédiment (Brand *et al.*, 2012). De même, des valeurs élevées (DF) pourraient être le résultat d'une faible dissipation des PRC les plus lourds contrôlée par leur diffusion dans la membrane (taux d'échange plus élevés que les coefficients de diffusion des composés dans la membrane) (Rusina *et al.*, 2007). Ainsi, pour le PCB 204, nous avons observé des facteurs de distribution élevés pour tous les sédiments (supérieur à 0,8).

A partir des valeurs expérimentales des DF des PRC déterminées pour chaque sédiment et en utilisant des modèles de régression exponentielle de type $DF = f(\log K_{ow})$ (représentés par les lignes en pointillés sur la Figure 5-16), nous avons calculé les DF pour tous les contaminants natifs. Nous avons décidé d'utiliser les données lorsque l'état d'équilibre a été atteint et que les valeurs de DF étaient égales ou inférieures à 0,1 pour les HAP et égales ou inférieures à 0,3 pour les PCB. Une sous-estimation de la concentration de l'eau interstitielle par un facteur maximal de 1,3 pourrait être ainsi attendue pour les PCB, ce qui conduirait à une erreur maximale supplémentaire d'environ 0,1 unité de log sur la détermination du K_d de ces congénères. Selon ces exigences, les données pour les HAP avec des $\log K_{ow} < 6,75$ ont été conservées pour les cinq sédiments. De la même manière, les PCB avec des $\log K_{ow} < 7,11$ ont été conservés pour tous les sédiments sauf pour Evry. Pour ce sédiment, seules les valeurs correspondant aux congénères présentant un $\log K_{ow} < 6,92$ ont été prises en compte. La différence observée pour ce dernier sédiment pourrait être liée aux faibles concentrations des PCB natifs et à la texture sableuse associée à une faible teneur en carbone organique condensée (cf. Tableau 2-15). Par conséquent, selon les règles d'acceptation/d'élimination citées ci-dessus, environ 20 % des données n'ont pas été considérés pour la suite des travaux.

3.2.1.3. Concentration dans l'eau interstitielle des composés natifs

Les concentrations en contaminant « dissous libre » dans les eaux interstitielles des sédiments (C_{eau}) ont été déterminées à partir des concentrations dans les membranes LDPE à l'équilibre selon l'équation suivante :

$$C_{eau}^{Eq} = \frac{C_{mb-LDPE}^{Eq}}{K_{mb-eau}} \quad \text{Equation 5-16}$$

Les gammes de concentration en contaminant « dissous libres » pour les HAP et les PCB sont présentées dans le Tableau 5-2.

Tableau 5-2 : Gamme des concentrations (C_{eau}) en HAP et en PCB pour les HAP étudiés et les 7 PCB indicateurs. Le Tableau présente les minima et les maxima des C_{eau} en lien avec les sédiments.

Contaminants	C_{eau} (ng.L ⁻¹)	Sédiment pour lequel la C_{eau} est minimale	Sédiment pour lequel la C_{eau} est maximale
PCB 28	0,48 - 0,67	NB	Lens
PCB 52	0,24 - 2,77	NB	Marseille
PCB 101	0,08 - 1,40	NB	Marseille
PCB 118	0,04 - 1,81	NB	Marseille
PCB 153	0,02 - 0,79	NB	Marseille
PCB 138	0,02 - 0,97	NB	Marseille
PCB 180	0,01 - 0,03	NB	Marseille
Naphtalène	313,1 - 584,3	Evry	Lens
Acénaphthylène	36,64 - 51,12	Evry	Lens
Acénaphtène	32,02 - 243,1	Marseille	Lens
Fluorène	14,3 - 118,6	Dunkerque	Lens
Phénanthrène	6,91 - 209,2	Dunkerque	Lens
Anthracène	14,01 - 69,42	Dunkerque	Lens
Fluoranthène	3,81 - 73,12	Evry	Lens
Pyrène	7,59 - 88,81	Evry	Marseille
Chrysène	1,29 - 16,61	NB	Lens
Benz[<i>a</i>]anthracène	1,89 - 15,04	Marseille	Lens
Benzo[<i>a</i>]pyrène	0,15 - 3,72	NB	Marseille
Indéno[1,2,3- <i>c,d</i>]pyrène	0,02 - 0,26	Evry	Lens
Dibenzo[<i>a,h</i>]anthracène	0,01 - 0,07	NB	Lens
Benzo[<i>g,h,i</i>]pérylène	0,02 - 0,34	NB	Lens

Pour les HAP, les C_{eau} varient de 0,006 ng.L⁻¹ pour le dibenz[*a,h*]anthracène à 584,3 ng.L⁻¹ pour le naphtalène. Pour les PCB, les C_{eau} sont plus faibles, entre 0,006 ng.L⁻¹ à 2,77 ng.L⁻¹, respectivement pour le PCB 180 et le PCB 52. Le domaine des concentrations de la présente étude sont en accord avec ceux reportés dans la littérature pour des sédiments d'eaux douces et portuaires (Booij *et al.*, 2003a ; Tomaszewsky et Luthy, 2008 ; Hawthorne *et al.*, 2011 ; Allan *et al.*, 2012). La somme des concentrations dans les eaux interstitielles des 14 HAP augmente dans l'ordre suivant : Evry < Dunkerque < Marseille < Nimy Blaton < Lens. A noter que les eaux interstitielles du sédiment de NB sont plus contaminées (1,16) que celles des sédiments de Marseille alors que le niveau de

contamination des sédiments NB est 10 fois inférieur à celui de Marseille (cf. Tableau 2-15). Environ 80 % de la somme des concentrations en HAP « dissous libres » sont représentés par les molécules à deux et trois cycles aromatiques. Parmi les différents congénères, le naphthalène représente plus de 60 % des HAP dissous, excepté pour le sédiment de Lens (Figure 5-17). La somme des concentrations des PCB dans les eaux interstitielles des sédiments est de plus en plus conséquente suivant l'ordre : Nimy Blaton < Lens < Dunkerque < Evry < Marseille. De même, les eaux interstitielles du sédiment d'Evry sont très contaminées en PCB alors que ces sédiments présentent la teneur en PCB la plus faible des cinq sédiments étudiés (cf. Tableau 2-15). Bien que moins abondants dans les sédiments, les PCB avec 3 et 4 atomes de chlore correspondent également à plus de 58 % des PCB totaux dissous (Figure 5-18).

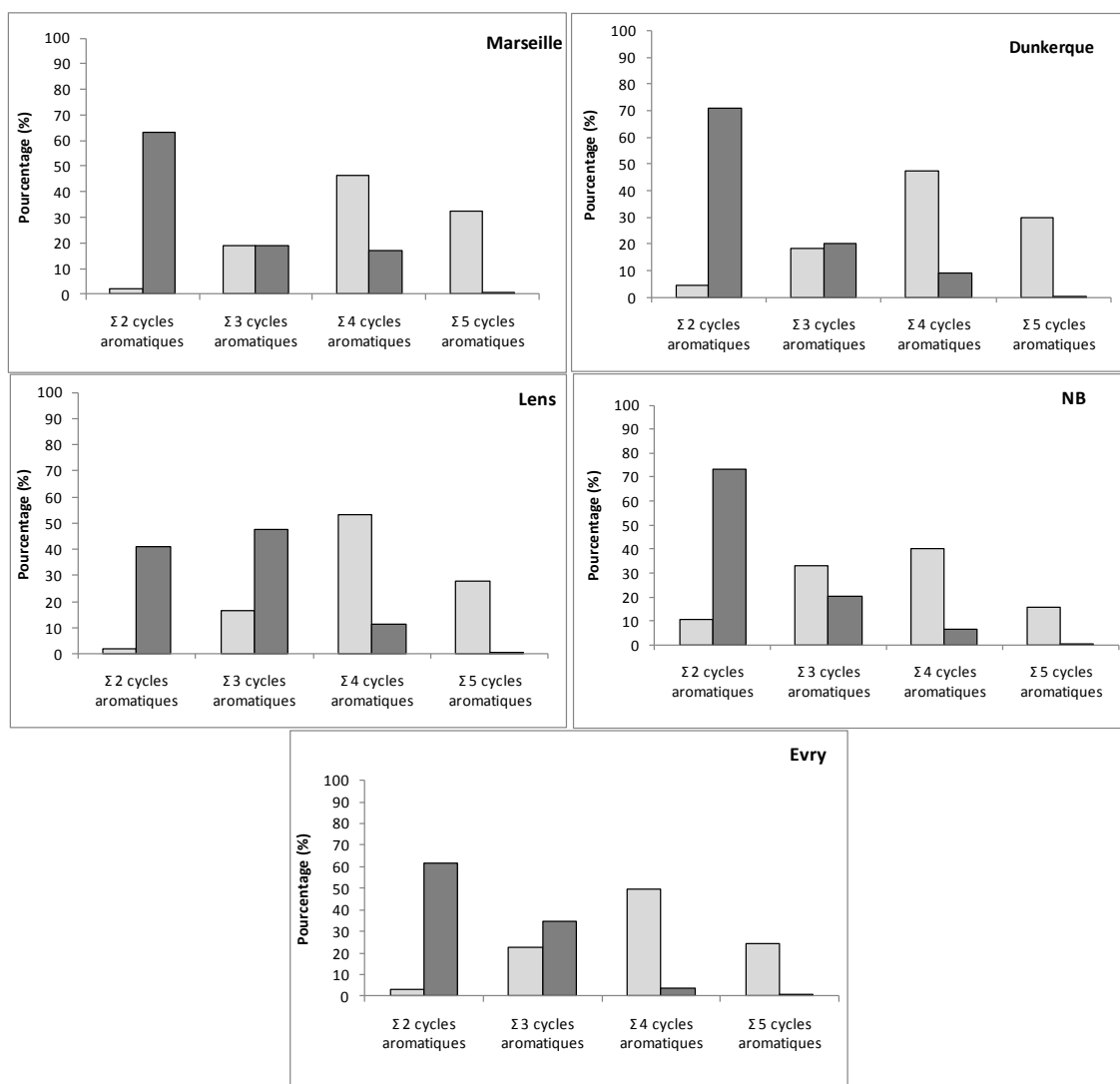


Figure 5-17 : Empreinte des concentrations en HAP dans l'eau interstitielle et dans les sédiments. Les barres verticales en gris clair et en gris foncé représentent, respectivement, les concentrations sur solide et sur liquide.

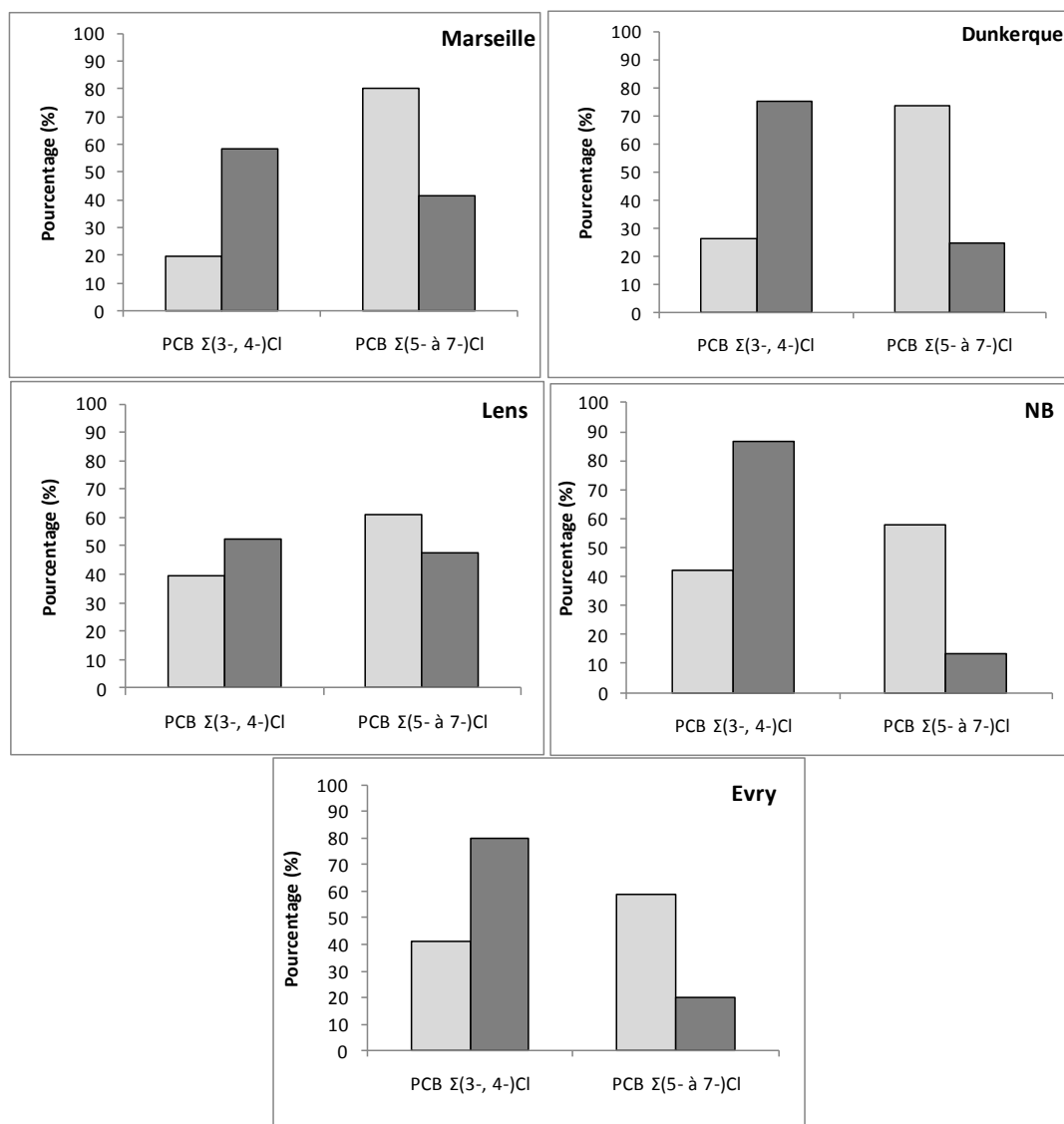


Figure 5-18 : Empreinte des concentrations en PCB dans l'eau interstitielle et dans les sédiments. Les barres verticales en gris clair et en gris foncé représentent, respectivement, les concentrations sur solide et sur liquide.

Les incertitudes globales sur la concentration dans l'eau interstitielle peuvent être approchées en utilisant la méthode de propagation des erreurs pour l'équation 5-15. En se basant sur une erreur interlaboratoire de 0,18 unité log sur le $K_{LDPE,eau}$, l'erreur sur la concentration est de 39 %. Une erreur supplémentaire maximale de 23 % est à considérer pour les PCB présentant un $\log K_{ow} > 6$ pour lesquels nous avons observé un léger phénomène d'appauvrissement ($0,1 < DF < 0,3$). En tenant compte des remarques de Lohmann *et al.* (2012), l'erreur serait de 94 % (pour un σK_{mb-eau} de 0,78 unité log) pour les HAP les plus hydrophobes ($\log K_{ow} > 6,04$). Cependant, un appauvrissement très

important a été observé pour cette même gamme de composés, qui n'a donc pas été prise en compte dans notre étude (exception faite de l'indéno[1,2,3-*c,d*]pyrène dans les sédiments de Lens).

3.2.1.4. Détermination des K_d

A partir des concentrations validées dans les eaux interstitielles et des concentrations en contaminants dans les sédiments, nous avons calculé expérimentalement le K_d selon l'équation suivante :

$$K_d = \frac{c_{sed}^{eq}}{c_{eau}^{eq}} \quad \text{Equation 5-17}$$

Quelques résultats des K_d obtenus pour les cinq sédiments sont présentés dans les Figures 5-19 et 5-20 pour les HAP et les PCB respectivement. L'ensemble des résultats est présenté en Annexe IV.

La Figure 5-19 présente les coefficients de partage de 11 HAP pour les cinq sédiments étudiés. Le sédiment d'Evry semble présenter les coefficients de partage les plus faibles, suivi par les sédiments de Dunkerque, de Lens, de Marseille et finalement ceux de NB et ce, pour l'ensemble des molécules considérées (cf. Annexe IV).

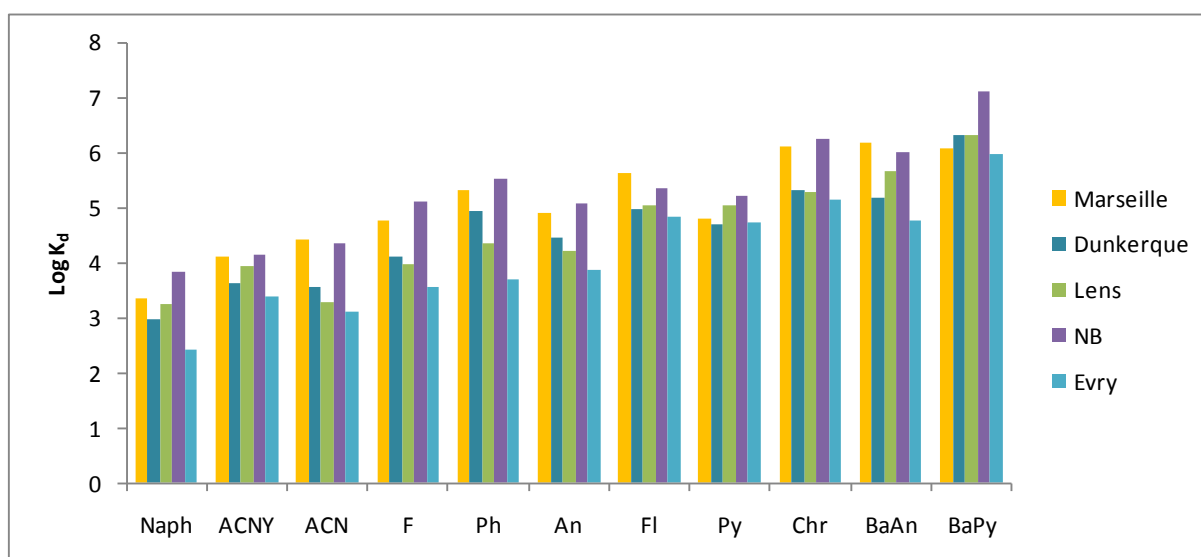


Figure 5-19 : Coefficients de partage de 11 HAP obtenus pour les cinq sédiments étudiés.

Cette tendance se confirme pour les K_d obtenus pour les PCB. Seuls les PCB communs aux cinq sédiments sont présentés dans la Figure 5-20.

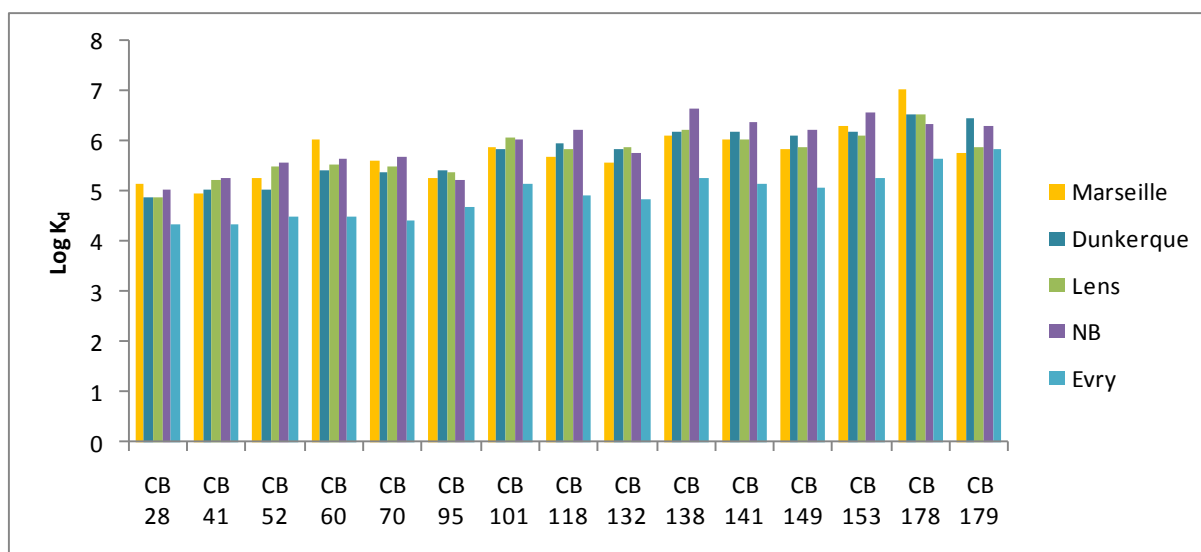


Figure 5-20 : Coefficients de partage de 15 PCB obtenus pour les 5 sédiments étudiés.

Il est difficile au vu des résultats d'établir une tendance générale dans les capacités de sorption de ces cinq sédiments. Les différences observées sont probablement liées à la nature de la contamination et à la composition des sédiments.

Comme proposés récemment par divers auteurs (Hawthorne *et al.*, 2006 ; Arp *et al.*, 2009 ; Hawthorne *et al.*, 2011), nous avons essayé de caractériser le comportement de sorption des COH dans ces sédiments en normalisant les valeurs de K_d obtenues par la teneur en carbone organique total.

La normalisation du K_d en K_{TOC} est définie comme suit :

$$K_{COT} = \frac{C_{sed}}{C_{eau} \cdot f_{COT}} \quad \text{Equation 5-18}$$

avec : C_{sed} la concentration en COH ($\mu\text{g.kg}^{-1}$ p.s.), C_{eau} la concentration dans l'eau interstitielle ($\mu\text{g.L}^{-1}$) et f_{COT} la fraction de carbone organique ($\text{kg}_{COT}.\text{kg}^{-1}$ p.s.).

Nous avons ensuite comparé nos valeurs expérimentales ($\log K_{COT}$) aux valeurs de la littérature selon 12 références pour les HAP et 6 références pour les PCB (Figures 5-21 et 5-22 respectivement).

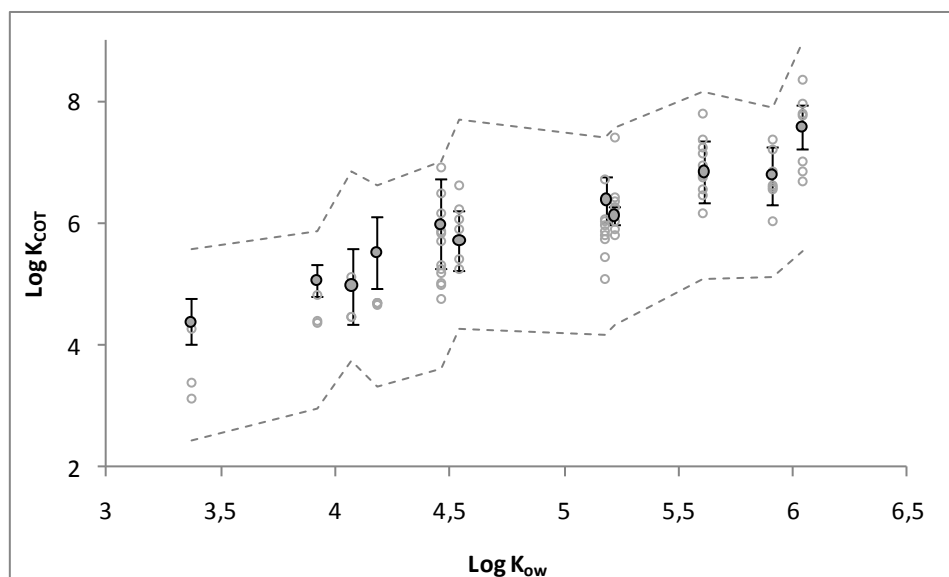


Figure 5-21 : Comparaison des valeurs expérimentales des K_{COT} avec des valeurs de la littérature pour les HAP. Les points en gris foncé représentent une moyenne des K_{COT} et les barres d'erreur correspondent à l'écart-type ($n=5$ sédiments). Les ronds en gris clair correspondent aux moyennes des K_{COT} retrouvés dans la littérature : McGroddy et Farrington (1995), Maruya *et al.* (1996), Jonker et Smedes (2000), Jonker et Koelmans (2001), Khim *et al.* (2001), Booij *et al.* (2003a), Lohmann *et al.* (2005), Hawthorne *et al.* (2006), Khalil *et al.* (2006), Lu *et al.* (2006), Oen *et al.* (2006a) et Arp *et al.* (2009). Les lignes en pointillés représentent les valeurs minimales et maximales de la littérature.

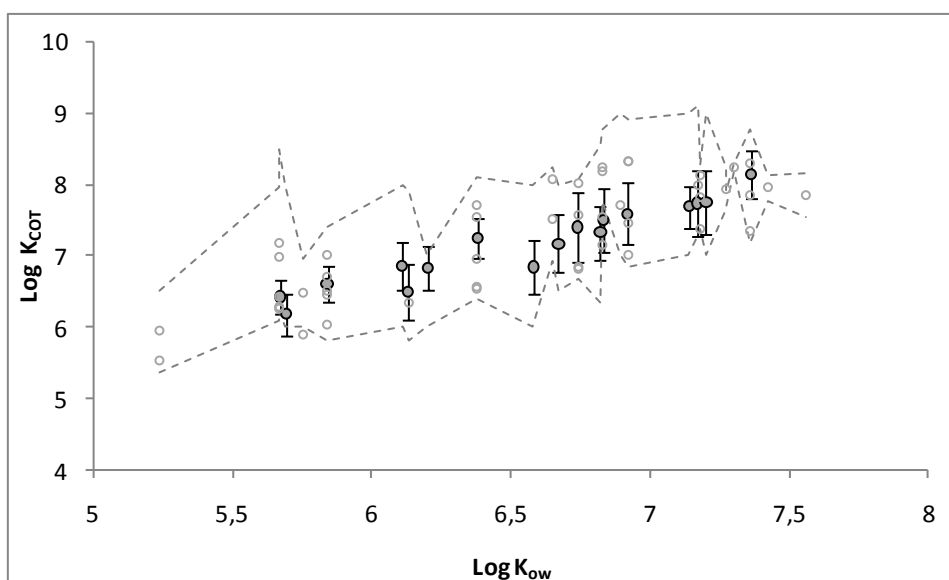


Figure 5-22 : Comparaison des valeurs expérimentales des K_{COT} avec des valeurs de la littérature pour les PCB. Les points en gris foncé représentent une moyenne des K_{COT} et les barres d'erreur correspondent à l'écart-type. Les ronds en gris clair correspondent aux moyennes des K_{COT} retrouvés dans la littérature : Jonker et Smedes (2000), Jonker et Koelmans (2001), Booij *et al.* (2003a) et Cornelissen *et al.* (2008a). Les lignes en pointillés représentent les valeurs minimales et maximales de la littérature.

Comme illustrées par les Figures 5-21 et 5-22, les valeurs de $\log K_{COT}$ obtenues pour les HAP et les PCB par cette méthode (échantillonnage passif avec membrane LDPE) sont cohérentes avec les valeurs déjà reportées dans la littérature. En effet, l'ensemble des valeurs calculées est compris entre les valeurs minimales et maximales observées dans la littérature.

3.2.1.4.1. Variation de la sorption entre les HAP et les PCB

D'après les Figures 5-21 et 5-22, les valeurs de $\log K_d$ semblent augmenter avec le caractère hydrophobe des molécules. La Figure 5-23 présente ainsi les différentes relations avec le $\log K_{ow}$ pour chaque famille de contaminants pour les cinq sédiments étudiés. Des relations linéaires entre $\log K_d$ et $\log K_{ow}$ ont été obtenues pour chaque famille de contaminant.

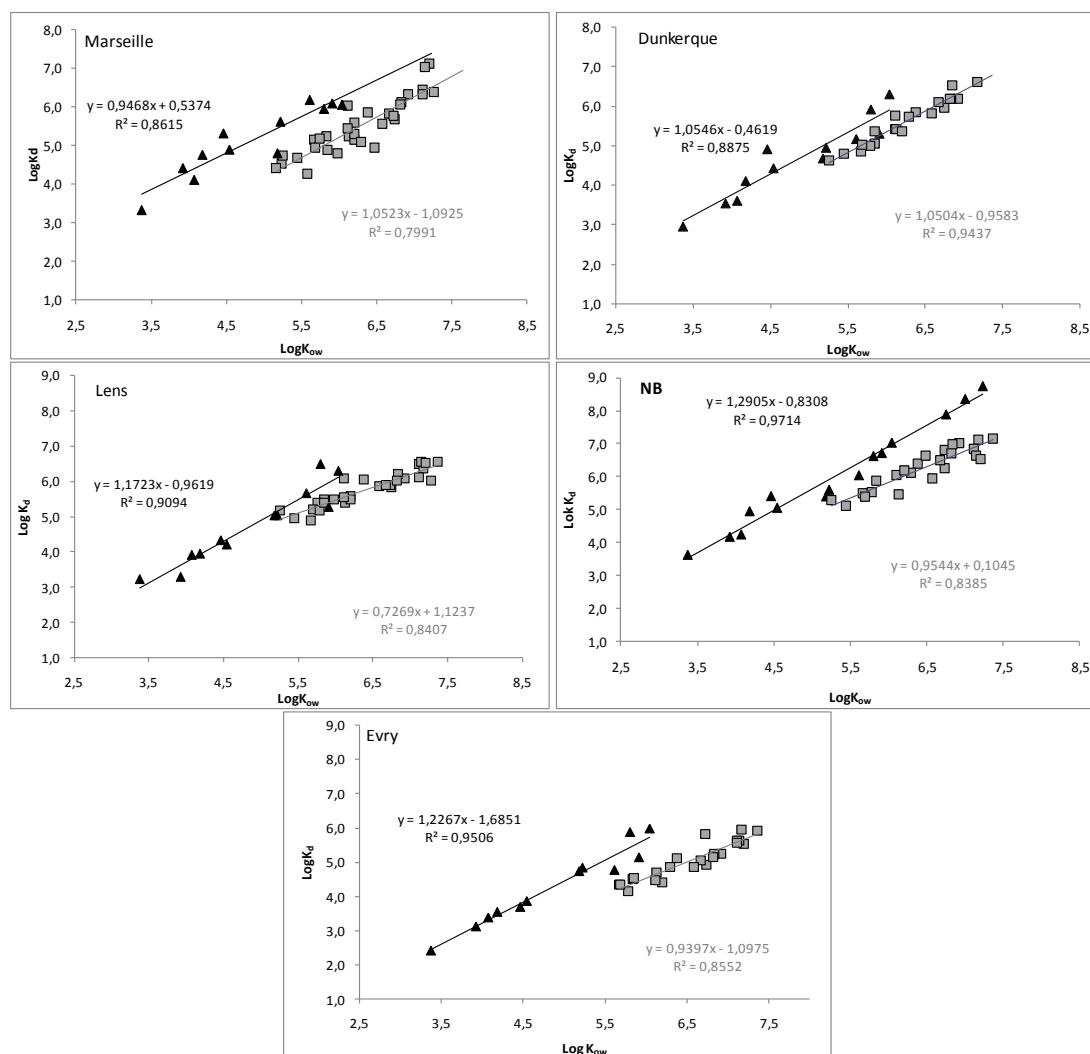


Figure 5-23 : Représentation des valeurs de $\log K_d$ pour les HAP (▲) et les PCB (■) selon les valeurs de $\log K_{ow}$ des composés cibles pour chaque sédiment étudié.

Cependant, pour une même valeur de $\log K_{ow}$, les coefficients de partage obtenus pour les HAP sont systématiquement plus élevés que ceux obtenus pour les PCB (de 0,3 à 1,5 unité de \log). Cette différence signifie que les HAP sont en moyenne 2 à 30 fois plus retenus dans les sédiments que les PCB. Des observations similaires ont été réalisées par McGroddy et Farrington (1995), Booij *et al.* (2003a) et Thorsen *et al.* (2004).

Deux hypothèses sont principalement proposées. La première hypothèse se base sur l'origine (processus de formation) des HAP (Booij *et al.*, 2003a ; Arp *et al.*, 2009 ; Arp *et al.*, 2011 ; Allan *et al.*, 2012). En effet les HAP sont produits en même temps que d'autres résidus de combustion comme par exemple la suie/BC. Ainsi lors de leur formation, les HAP seraient encapsulés ou bloqués dans des pores de la matrice suie. Par ailleurs, Jonker et Koelmans (2002b) ont déterminé des coefficients de partage pour des HAP natifs et dopés et des PCB dopés. Les résultats obtenus par ces auteurs mettent en évidence des coefficients de partage plus élevés pour les HAP natifs en comparaison aux HAP dopés et aux PCB. Ces auteurs suggèrent qu'il s'agit en partie d'un mécanisme physique, une partie des HAP pouvant être encapsulée dans les matrices de type suie/BC. Ainsi au vu des caractéristiques des sédiments, les HAP sont principalement issus de processus de combustion (origine pyrolytique). Les sédiments marins et d'Evry présentent des empreintes de combustion de produits pétroliers tandis que les sédiments de canaux présentent des empreintes de combustion de type bois (cf. Chapitre II).

Une autre explication se réfère à la configuration des molécules. Les HAP ont une configuration planaire et sont donc plus facilement en interaction avec les matériaux de sorption du sédiment (liaisons π - π plus nombreuses) et donc plus fortement sorbés que les PCB non-planaires qui occupent un volume plus grand (encombrement stérique) (Bärring *et al.*, 2002 ; Bucheli et Gustafsson, 2003 ; Cornelissen *et al.*, 2004b).

L'origine et les caractéristiques structurales des molécules expliqueraient donc l'obtention de coefficients de partage plus élevés pour les HAP en comparaison aux PCB.

3.2.1.4.2. Variation du K_d entre les différentes molécules de HAP

En comparant les K_d du pyrène et du fluoranthène, nous observons pour le fluoranthène un K_d supérieur à celui du pyrène pour les sédiments de Marseille, Dunkerque, NB et Evry. L'écart entre les deux K_d pour le sédiment de Lens n'est pas significatif. Il s'agit pourtant de deux composés présentant une structure chimique proche, composée de 4 cycles aromatiques, et une hydrophobicité comparable (5,18 et 5,22, respectivement pour le $\log K_{ow}$ du pyrène et du fluoranthène). Cependant, la solubilité du

fluoranthène est supérieure à celle du pyrène, respectivement 260 et 135 $\mu\text{g.L}^{-1}$ (Léauté, 2008). Les concentrations en fluoranthène sont plus élevées pour les sédiments de canaux (Lens et NB). Les écarts entre les coefficients de partage du fluoranthène et du pyrène sont plus importants pour les sédiments marins que pour les sédiments de canaux. L'origine des HAP pour les sédiments marins et d'Evry serait la combustion de produits pétroliers tandis que les HAP des sédiments de canaux présenteraient des empreintes de combustion de type bois (cf. Chapitre II). Ces observations tendent à montrer une différence de comportement entre ces composés selon leur processus de formation. Des résultats similaires ont été observés par Léauté (2008) en comparant le K_d du fluoranthène et du pyrène sur divers horizons d'une carotte sédimentaire. L'origine de la contamination, les émissions urbaines pour les couches récentes et la combustion de charbon et de bois pour les couches plus anciennes semblaient expliquer les différences observées. En effet, Jonker et Koelmans (2002b) ont déterminé les coefficients de partage entre les particules de suie (issues de différentes sources) et l'eau pour différents HAP natifs, dont le fluoranthène et le pyrène. Ces auteurs ont observé un coefficient de partage légèrement plus élevé pour le fluoranthène que pour le pyrène lorsque les particules de suie sont issues des émissions urbaines (particules de gaz d'échappement) ou de la combustion de carburants fossiles. Dans le cas des particules issues de la combustion du bois ou du charbon, les coefficients de partage sont proches.

3.2.1.4.3. Variation du K_d entre les différentes molécules de PCB

Dans le cas des PCB, les différences de capacité de sorption entre les congénères s'expliquent généralement par une configuration plus ou moins plane, en fonction du nombre d'atomes de chlore en position ortho sur la molécule (Cornelissen *et al.*, 2004b). La Figure 5-24 présente la variation des valeurs de $\log K_d$ des PCB pour le sédiment de Marseille en fonction du nombre de chlore mais également en fonction du nombre d'atomes de chlore en position ortho sur la molécule.

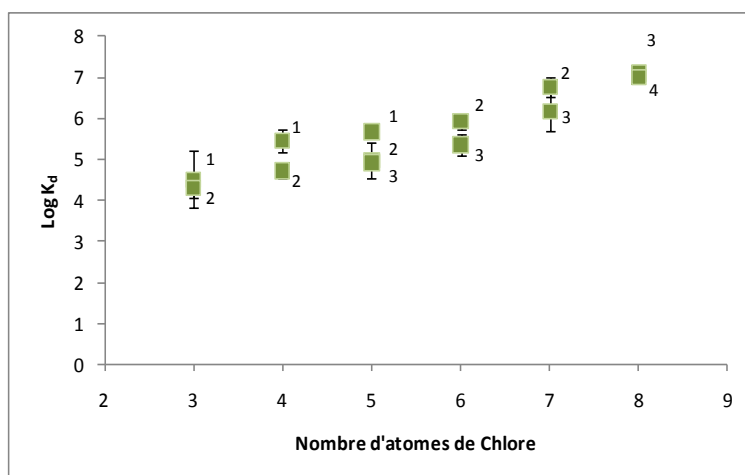


Figure 5-24 : Représentation de $\log K_d$ en fonction du degré de chloration des PCB pour le sédiment de Marseille. Les chiffres indiqués en indice correspondent au nombre d'atomes de chlores en position ortho.

Pour des molécules ayant le même nombre d'atomes de chlore, le $\log K_d$ est supérieur lorsque le nombre de chlores en position ortho est le plus petit. Les molécules les plus planes sont plus fortement retenues et donc moins disponibles. Des résultats similaires ont été obtenus pour tous les sédiments étudiés. Jonker et Smedes (2000) et Booij *et al.* (2003a) ont également reporté des coefficients de partage plus élevés pour les congénères mono-substitués en position *ortho* dans des sédiments du lac Ketelmeer (Pays-Bas) ou des sédiments portuaires. Ce constat a également été obtenu par Cornelissen *et al.* (2004b) qui ont mis en évidence une sorption plus importante par la suie dans le cas de molécules de PCB planaires en comparaison avec des molécules non-planaires pour un même K_{ow} . Bucheli et Gustafsson (2003) ont également mis en évidence des différences de sorption par la suie des divers congénères de PCB suivant la position des chlores (ortho, para et meta) sur la molécule. Identiquement, les molécules les plus planes ont des coefficients de partage plus élevés. Les molécules présentant un faible taux de chloration en position ortho occupent des volumes plus petits (diminution de l'encombrement stérique) et ainsi peuvent être adsorbées dans les pores des particules et créent de plus fortes et plus nombreuses interactions avec la MOS.

3.2.1.4.4. Synthèse

La méthode choisie faisant appel à des échantillonneurs passifs nous a permis de déterminer les coefficients de partage d'un grand nombre de composés hydrophobes (HAP et PCB) pour cinq sédiments de nature et de composition différentes. La technique utilisée reste simple d'un point de vue technique, mais une attention particulière doit être portée au phénomène d'appauvrissement des

sédiments qui peut fausser les résultats obtenus, en particulier pour les composés les plus disponibles que sont les PCB. Cependant, à ce jour il n'existe pas de méthode reconnue pour déterminer les concentrations en contaminants dans l'eau interstitielle.

Les valeurs obtenues pour les K_d témoignent d'une très faible (bio)disponibilité des contaminants hydrophobes. En effet, les concentrations dans les eaux interstitielles des sédiments varient du ng.L^{-1} au pg.L^{-1} , respectivement pour les HAP et les PCB. De même, les valeurs obtenues dans cette étude sont comparables à celles décrites dans la littérature que ce soit pour les HAP que pour les PCB. Pour chaque famille de contaminant, des variations de K_d ont pu être mises en évidence entre les divers composés étudiés. Ces résultats sont en accord avec la littérature et soulignent leur cohérence. Ainsi, des relations linéaires ont pu être mises en évidence entre le coefficient de partage sédiment-eau et le caractère hydrophobe des molécules (représentée par le $\log K_{ow}$), mais également avec la substitution par les atomes de chlore dans le cas des PCB. De plus, pour chaque sédiment étudié, pour une même valeur de $\log K_{ow}$, le $\log K_d$ des HAP est plus élevé que le $\log K_d$ des PCB. L'origine et la planarité des molécules de HAP diminuent fortement leur disponibilité par rapport aux molécules non planaires et d'origine différente que sont les PCB.

3.2.1.5. Détermination des paramètres pour modéliser les K_d

Comme présenté dans le Chapitre I, les coefficients de partage sont influencés principalement par la présence et la nature de la matière organique condensée (Gustafsson et Gschwend, 1997 ; Bucheli et Gustafsson, 2000 ; Bärning *et al.*, 2002 ; Cornelissen *et al.*, 2005a ; Lohmann *et al.*, 2005 ; Cornelissen *et al.*, 2006 ; Koelmans *et al.*, 2006), la présence ou non de phase NAPL (Sun et Boyd, 1991 ; Jonker *et al.*, 2003 ; Jonker et Barendregt, 2006), l'âge de la matière organique et l'âge de la pollution (Pignatello et Xing, 1996 ; Luthy *et al.*, 1997 ; Alexander, 2000).

Une Analyse en Composante Principale (ACP) a été effectuée afin d'estimer l'influence de plusieurs paramètres sur les valeurs de K_d obtenues tels que : la fraction de carbone organique, les fractions d'acides humiques (dont l'humine, les acides fulviques, neutres, hydrophiles et humiques), la fraction de Black Carbon, la quantité en contaminants totaux en HAP, PCB, HCT, et la granulométrie.

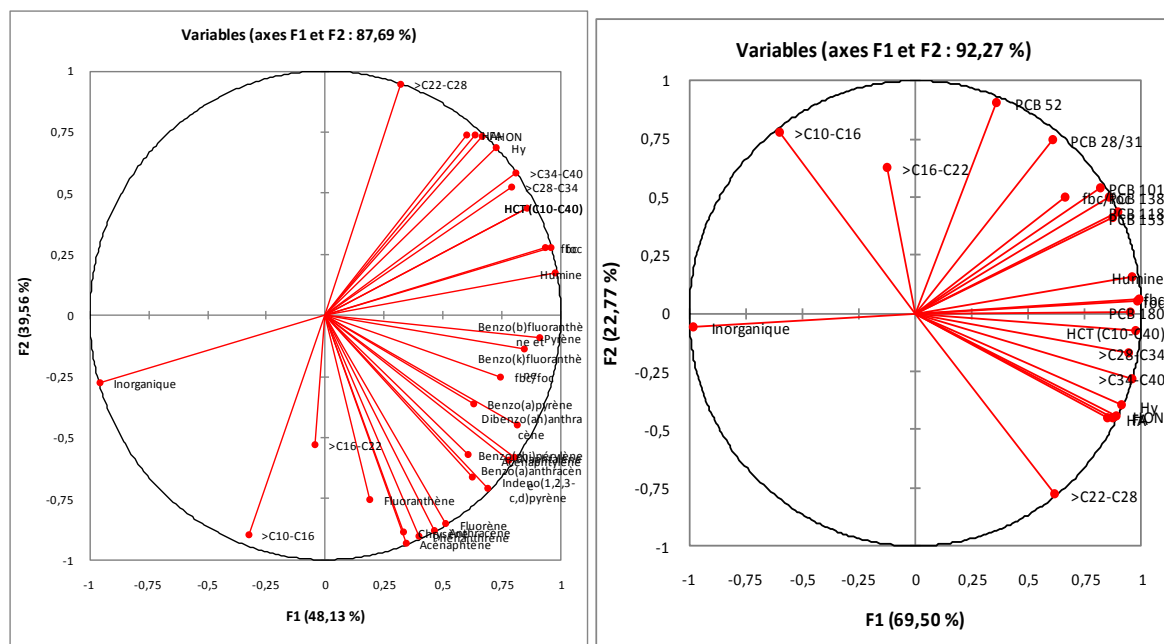


Figure 5-25 : ACP réalisées sur les K_d obtenus pour les HAP et les PCB en considérant la fraction de carbone organique, les fractions d'acides humiques (dont l'humine, les acides fulviques, neutres, hydrophiles et humiques), la fraction de Black carbon, la quantité en contaminants totaux en HAP, PCB, HCT, et la granulométrie des différents sédiments.

Une part très importante de la variation totale des paramètres mesurés (respectivement 88 % et 92 %) est expliquée par les deux premiers facteurs ou axes. Le facteur 1 représente la composition du sédiment, avec un pôle organique (Humine, foc, fbc, hydrocarbures totaux $C_{10}-C_{40}$), et à l'opposé un pôle de fraction inorganique, pour les deux familles. Le facteur 2 est composé essentiellement des fractions hydrocarbures légère ($>C_{10} - C_{16}$) et à l'opposé moyennement lourde ($>C_{22} - C_{28}$), également pour les deux familles (le fait qu'une même fraction soit en haut et en bas du cercle des corrélations selon la famille n'a pas d'importance). Les K_d des HAP et des PCB sont très bien expliqués (ils sont très proches du cercle de rayon 1) par les deux facteurs. Les K_d sont avant tout corrélés à la composition organique des sédiments (pôle organique du facteur 1), et en particulier les composantes Humine, f_{BC} et f_{CO} , et à la fraction légère des hydrocarbures ($>C_{10}-C_{16}$).

3.2.1.6. Comparaison aux modèles existants

De façon générale, la sorption correspond à une combinaison de processus nanoscopiques, interactions avec le géosorbant couplées à des transferts de matières par diffusion, qui se produisent en surface ou au sein des agrégats. Or il n'est pas possible d'observer ces processus à cette échelle pour les composés organiques. La sorption est donc étudiée à partir d'observations macroscopiques comme les

cinétiques d'absorption ou de désorption d'un soluté ou encore la répartition d'un soluté entre les phases solides et aqueuses considérée à l'équilibre thermodynamique. La description des phénomènes se fait généralement à l'aide de modèles mathématiques qui permettent de comparer les comportements en sorption de différents solutés et vis-à-vis de matrices différentes. Ces modèles sont généralement empiriques ou statistiques, et ne permettent donc pas de prévoir ni la vitesse ni l'amplitude de la sorption ou la désorption. De plus, les études de cinétiques et de répartition d'un soluté entre les phases solides et aqueuses se font généralement dans des conditions stériles, où l'influence des mécanismes biologiques est d'office écartée.

Il est devenu de plus en plus évident que la prédiction des coefficients de partage entre la matrice sédimentaire et l'eau interstitielle est difficile à généraliser. Les modèles traditionnels basés sur le K_{ow} surestiment en général la concentration dans les eaux ; les approches modernes représentant des fractions de carbone multiples apparaissent spécifiques pour chaque sédiment. Ainsi pour évaluer la diversité de ces comportements, nous proposons de comparer le jeu de données obtenu aux modèles empiriques et mécanistiques répertoriés dans la littérature afin de déterminer le ou les modèles qui semblent correspondre au mieux à nos données expérimentales.

3.2.1.6.1. Approche mécanistique

3.2.1.6.1.1. Sélection des modèles

➤ Modèles linéaires de sorption

Le modèle le plus couramment utilisé est celui établie par Chiou *et al.* (1979) et Karickhoff *et al.* (1979) :

$$K_d = f_{COT} * K_{CO} \quad \text{Equation 5-19}$$

avec : f_{COT} la fraction de carbone organique totale (exprimé en $g.g^{-1}$ de sédiment) et K_{CO} le coefficient de partage entre la matière organique et l'eau (exprimé en $mL.g^{-1}$).

Dans ce modèle, est considérée une action homogène, linéaire, réversible et non compétitive de la matière organique sur la sorption des composés. Le K_{CO} est déterminé en fonction du $\log K_{ow}$. Plusieurs relations existent dans la littérature. La détermination des K_{CO} est principalement basée sur les équations suivantes :

Tableau 5-3 : Equations entre le coefficient de partage entre la matière organique amorphe et l'eau en fonction du log K_{ow} pour les HAP et les PCB.

Cas des HAP		
N°Eq	Equation	Référence
Equation 5-20	$\text{Log } K_{CO} = 0,97 \log K_{ow} - 0,12$	Xia et Ball, 1999
Equation 5-21	$\text{Log } K_{CO} = 0,98 \log K_{ow} - 0,32$	Schwarzenbach <i>et al.</i>, 2003
Equation 5-22	$\text{Log } K_{CO} = 0,989 \log K_{ow} - 0,346$	Accardi-Dey et Gschwend, 2003
Cas des PCB		
N°Eq	Equation	Référence
Equation 5-23	$\text{Log } K_{CO} = 0,97 \log K_{ow} - 0,50$	Xia et Ball, 1999
Equation 5-24	$\text{Log } K_{CO} = 0,74 \log K_{ow} + 0,15$	Schwarzenbach <i>et al.</i>, 2003

Dans la littérature, il est principalement fait référence à l'équation 5-21 pour les HAP et l'équation 5-24 pour les PCB (Brändli *et al.*, 2008 ; Werner *et al.*, 2010 ; Hawthorne *et al.*, 2011). Nous avons donc considéré ces relations pour la suite de nos travaux.

Les coefficients de partage calculés en utilisant les équations 5-21 et 5-24 du Tableau 5-3 sont nettement inférieurs aux valeurs obtenues lors de nos expériences comme présenté par la Figure 5-26 pour le sédiment de Lens.

Le modèle proposé par Chiou *et al.* (1979) et Karickhoff *et al.* (1979) sous-estime significativement les valeurs de K_d pour les HAP et les PCB. En moyenne pour le sédiment de Lens, les K_d expérimentaux déterminés pour les HAP sont 30 à 80 fois supérieurs aux K_d estimés, et pour les PCB 25 à 35 fois supérieurs aux K_d estimés. Les écarts observés entre le log K_d estimé et expérimental sont de même ordre pour les sédiments de Marseille, Dunkerque, NB et Evry. Comme régulièrement reportée au cours des dernières années par divers auteurs (Booij *et al.*, 2003 a et b; Cornelissen *et al.*, 2005a ; Ruus *et al.*, 2010 ; Gschwendt *et al.*, 2011 ; Allan *et al.*, 2012), la seule sorption par le carbone organique totale ne permet pas d'expliquer les capacités de sorption observées pour les cinq sédiments étudiés. Il est en effet nécessaire de prendre en compte la nature de la matière organique sédimentaire.

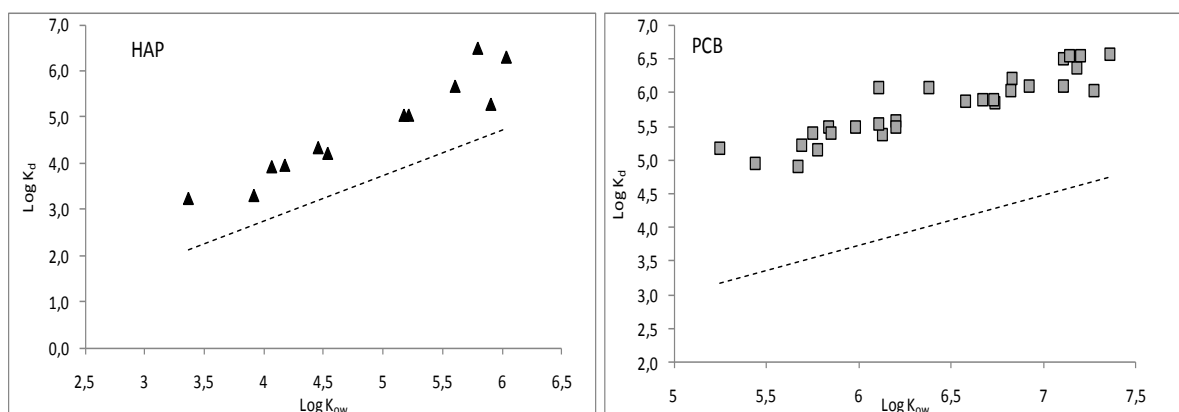


Figure 5-26 : Variation du log K_d en fonction du log K_{ow} pour le sédiment de Lens. Les points correspondent aux valeurs expérimentales et la droite en pointillés correspond aux valeurs calculées selon le modèle de Karickhoff *et al.* (1979).

➤ Modèles non linéaires de sorption

Plus récemment, Accardi-Dey et Gschwend (2002) ont ainsi proposé un modèle prenant en compte à la fois la sorption des COH sur la matière organique amorphe et la sorption non linéaire des COH sur la matière organique condensée selon l'équation suivante :

$$K_d = f_{COA} \cdot K_{CO} + f_{BC} \cdot K_{BC} \cdot C_{eau}^{n-1} \quad \text{Equation 5-25}$$

avec : f_{COA} et f_{BC} respectivement la fraction de carbone organique naturelle amorphe ($f_{COA} = f_{COT} - f_{BC}$) et la fraction de carbone organique condensée (BC ou suie) qui a été déterminée après une oxydation thermique à 375°C sous flux d'oxygène du sédiment selon la méthode décrite par Gustafsson *et al.* (2001), K_{BC} le coefficient de partage entre la matière condensée et l'eau et C_{eau} et n respectivement la concentration dans l'eau et l'exponentiel de Freundlich déterminé pour la sorption par le carbone suie/BC.

Ce modèle est plus complexe et son application nécessite de connaître les coefficients de partage entre la suie/BC et l'eau, et l'exponentiel de Freundlich pour chaque contaminant. Or ces variables n'ont pas été déterminées au cours de notre étude et peu d'entre elles sont présentes dans la littérature. Les coefficients de partage entre la suie/BC et l'eau diffèrent d'un essai à l'autre et surtout d'un type de carbone suie à l'autre. Cependant, il est complexe de déterminer la qualité des fractions de la matière organique condensée. Il apparaît ainsi très difficile d'appliquer les modèles au vu du niveau d'information que nous avons sur la composition du sédiment et de la littérature.

Le Tableau 5-4 présente les différentes relations ($\log K_{ow}$ - $\log K_{BC}$) recensées dans la littérature pour les HAP et les PCB.

Tableau 5-4 : Equations entre le coefficient de partage entre la matière organique condensée et l'eau en fonction du $\log K_{ow}$ pour les HAP et les PCB

Contaminant	Equation	Relations $f(\log K_{ow})$	Valeur de n	Références
HAP	Equation 5-26	$\log K_{BC} = 1,6 \log K_{ow} - 1,4$	0,7	Schwarzenbach <i>et al.</i> , 2003
HAP	Equation 5-27	$\log K_{BC} = 0,6997 \log K_{ow} + 2,8219$	0,7	Koelmans <i>et al.</i> , 2006
HAP	Equation 5-28	$\log K_{BC} = 0,912 \log K_{ow} + 1,584$	0,6	Moermond <i>et al.</i> , 2005

Contaminant	Equation	Relations $f(\log K_{ow})$	Valeur de n	Références
PCB	Equation 5-29	$\log K_{BC} = 0,912 \log K_{ow} + 1,370$	0,7	Werner <i>et al.</i> , 2010
PCB	Equation 5-30	$\log K_{BC} = 1,016 \log K_{ow} + 0,2469$	0,7	Koelmans <i>et al.</i> , 2006
PCB	Equation 5-31	$\log K_{BC} = 0,980 \log K_{ow} + 0,491$	1	Moermond <i>et al.</i> , 2005
PCB	Equation 5-32	$\log K_{BC} = 0,955 \log K_{ow} - 0,128$	0,7	Koelmans <i>et al.</i> , 2009

En ce qui concerne l'exponentiel de Freundlich, la valeur principalement retenue est de 0,7 (Moermond *et al.*, 2005) pour les HAP et pour les PCB (Accardi-Dey et Gschwend, 2002 ; Moermond *et al.*, 2005 ; Pikaar *et al.*, 2006 ; Koelmans *et al.*, 2009). Cependant Werner *et al.* (2010) proposent une valeur de 1 (isotherme linéaire) pour les concentrations inférieures à 30 ng.L^{-1} (équation 5-29) (Werner *et al.*, 2010).

De même, les travaux de Cornelissen *et al.* (2005b) et de Yu *et al.* (2006) ont montré que la capacité de sorption du kérogène peut être aussi forte que celle de la suie. En réponse, Cornelissen *et al.*, 2005b ont proposé un modèle faisant intervenir un coefficient de partage du kérogène, en tenant compte de la sorption non linéaire sur cette fraction organique décrit ci-après :

$$K_d = f_{coa} \cdot K_{coa} + f_{BC} \cdot K_{BC} \cdot C_{eau}^{n-1} + f_K \cdot K_K \cdot C_{eau}^{n'-1} \quad \text{Equation 5-33}$$

où f_K , K_K et n' sont respectivement la fraction et le coefficient de partage kérogène /eau porale et le coefficient non linéaire de Freundlich de la matière organique diagénétique non brûlée.

Cependant, la présence du kérogène au vu des processus de formation (pression et température élevés et temps géologique nécessaire) n'est pas concevable pour les sédiments étudiés. Pour rappel, les sédiments sont issus de travaux de dragage pour les couches superficielles (profondeur de curage estimée à environ 1 m).

Le modèle peut donc s'affranchir du troisième domaine de sorption proposé par Cornelissen *et al.* (2005b). Cependant, la présence de fortes concentrations en hydrocarbure peut également influencer les coefficients de partage par la présence d'une phase NAPL ou troisième phase de sorption comme décrit dans l'équation (ci-après) récemment proposée par Koelmans *et al.* (2009) :

$$K_d = f_{\text{coa}} \cdot K_{\text{coa}} C_w + f_{\text{oil}} \cdot K_{\text{oil}} C_w + f_{\text{BC}} \cdot K_{\text{BC}} \cdot C_{\text{eau}}^{n-1} \quad \text{Equation 5-34}$$

avec : f_{oil} la fraction d'hydrocarbure et K_{oil} le coefficient de partage entre la phase NAPL et l'eau.

Pour une même valeur de K_{ow} , les PCB montreraient une plus grande affinité pour la phase NAPL que les HAP. De plus, les PCB auraient une affinité plus grande pour la phase NAPL que pour les différents types de carbones condensés (charbon, charbon de bois, goudron de houille, particules de gaz d'échappement). Jonker et Barendregt (2006) et McNamara *et al.* (2005) ont étudié quatre sédiments historiquement contaminés et ils observent que la masse de PCB associée au pétrole résiduel est 10 fois plus importante que la masse de PCB liée à la matière organique. Les valeurs de K_{oil} ont été déterminées par corrélation linéaire en fonction des valeurs de K_{ow} comme présenté dans le Tableau 5-5.

Tableau 5-5 : Equations entre le coefficient de partage entre la phase NAPL et l'eau en fonction du $\log K_{\text{ow}}$ pour les HAP et les PCB.

Contaminants	Equation	Relations $f(\log K_{\text{ow}})$	Références
HAP	Equation 5-35	$\log K_{\text{oil}} = 0,1287 \log K_{\text{ow}} + 6,2943$	Koelmans et al., 2009
HAP	Equation 5-36	$\log K_{\text{oil}} = 0,9052 \log K_{\text{ow}} + 0,9079$	Jonker et al., 2003
Contaminants	Equation	Relations $f(\log K_{\text{ow}})$	Références
PCB	Equation 5-37	$\log K_{\text{oil}} = 0,9948 \log K_{\text{ow}} + 0,9787$	Jonker et Barendregt, 2006

La présence d'une troisième phase (NAPL) est définie par le seuil CSPP (« Critic Separate Phase Concentration »,) qui peut être normalisé à la teneur en MO. Ainsi, on définit arbitrairement une

CSPC entre 10 et 30 % d'hydrocarbures par rapport à la teneur en carbone organique. Au-dessus de cette concentration, les hydrocarbures peuvent se fixer sur le matériel (sol, sédiment) et former des gouttelettes qui peuvent agir comme une nouvelle phase de sorption (Jonker *et al.*, 2003).

La teneur en hydrocarbure totaux des sédiments marins et d'Evry se situe dans le domaine de formation des gouttelettes en hydrocarbures responsable d'un troisième domaine de sorption comme présenté dans le Tableau 5-6. Prenant en considération la CSPC fixée par Jonker *et al.* (2003), nous ne comparerons pas les données (K_d) des sédiments de Lens et de NB au modèle à trois domaines de sorption (teneur en hydrocarbures totaux trop faible).

Tableau 5-6 : Teneur en hydrocarbures (Oil), en COT et ratio Oil/COT des sédiments étudiés.

	Unité	Marseille	Dunkerque	Lens	Nimy Blaton	Evry
COT	%	4.93	2.85	13.9	10.6	3.20
Oil (C ₁₀ -C ₄₀)	mg kg ⁻¹	5340	3170	9580	6310	4590
[Oil] / [COT]	%	10.8	11.1	6.9	6.0	14.3

3.2.1.6.1.2. Comparaison des $K_{d,exp}$ aux valeurs modélisées

Il existe ainsi un grand nombre de possibilités pour modéliser les K_d , principalement par utilisation d'un modèle à deux domaines de sorption (MOA + MOC), mais également à trois domaines de sorption (MOA + MOC + Oil). Le nombre de combinaisons possibles augmente d'autant plus qu'il existe un nombre considérable de régressions pour déterminer les coefficients de partage pour chaque phase de sorption (MOC, MOA, Oil). Le Tableau 5-7 présente les équations les plus couramment rencontrées dans la littérature. Afin de faciliter la compréhension du présent document, chaque combinaison possible est présentée dans le Tableau 5-8, regroupé sous le terme de « Méthode ». Une méthode représente une combinaison faisant intervenir une ou plusieurs régressions (cf. Tableau 5-8).

Tableau 5-7 : Relations entre le K_{BC} , K_{oil} et K_{ow} pour les HAP et les PCB.

Famille de contaminant étudié	Equation	Relations f(log K_{ow})	Références
HAP	A	$\text{Log } K_{BC} = 1,6 \log K_{ow}^* - 1,4$	Schwarzenbach <i>et al.</i>, 2003
HAP	B	$\text{Log } K_{BC} = 0,6997 \cdot \log K_{ow}^* + 2,8219$	Koelmans <i>et al.</i>, 2006
HAP	C	$\text{Log } K_{BC} = 0,912 \cdot \log K_{ow} + 1,584$	Moermond <i>et al.</i>, 2005
HAP	D	$\text{Log } K_{oil} = 0,1287 \cdot \log K_{ow}^* + 6,2943$	Koelmans <i>et al.</i>, 2009
HAP	E	$\text{Log } K_{oil} = 0,9052 \cdot \log K_{ow}^* + 0,9079$	Jonker <i>et al.</i>, 2003

Famille de contaminant étudié	Equation	Relations f(log K_{ow})	Références
PCB	F	$\text{Log } K_{BC} = 0,912 \cdot \log K_{ow}^{**} + 1,370$	Werner <i>et al.</i>, 2010
PCB	G	$\text{Log } K_{BC} = 1,016 \cdot \log K_{ow}^{**} + 0,2469$	Koelmans <i>et al.</i>, 2006
PCB	H	$\text{Log } K_{BC} = 0,980 \cdot \log K_{ow}^{**} + 0,491$	Moermond <i>et al.</i>, 2005
PCB	I	$\text{Log } K_{BC} = 0,955 \cdot \log K_{ow}^{**} - 0,128$	Koelmans <i>et al.</i>, 2009
PCB	J	$\text{Log } K_{BC} = 1,15 \cdot \log K_{ow}^{**} - 2,18$	Koelmans <i>et al.</i>, 2009
PCB	K	$\text{Log } K_{oil} = 1,15 \cdot \log K_{ow}^{**} + 1,24$	Koelmans <i>et al.</i>, 2009
PCB	L	$\text{Log } K_{oil} = 0,9948 \cdot \log K_{ow}^{**} + 0,9787$	Jonker et Barendregt, 2006

* log K_{ow} des HAP selon Mackay *et al.* (1992) ; ** log K_{ow} des PCB selon Hawker et Connell. (1988)

Tableau 5-8: Combinaisons possibles selon l'application du double ou triple domaine pour les HAP et les PCB. Chaque combinaison possible est reprise sous le nom de « Méthode ».

Méthodes	Contaminants	Double domaine de sorption	Triple domaine de sorption
Méthode 1	HAP	Eq A	
Méthode 2	HAP	Eq B	
Méthode 3	HAP	Eq C	
Méthode 4	HAP		Eq A + Eq D
Méthode 5	HAP		Eq A + Eq E
Méthode 6	HAP		Eq B + Eq D
Méthode 7	HAP		Eq B + Eq E
Méthode 8	HAP		Eq C + Eq D
Méthode 9	HAP		Eq C + Eq E

Méthodes	Contaminants	Double domaine de sorption	Triple domaine de sorption
Méthode 10	PCB	Eq F	
Méthode 11	PCB	Eq G	
Méthode 12	PCB	Eq H	
Méthode 13	PCB	Eq I	
Méthode 14	PCB	Eq J	
Méthode 15	PCB		Eq F + Eq K
Méthode 16	PCB		Eq G + Eq K
Méthode 17	PCB		Eq H + Eq K
Méthode 18	PCB		Eq I + Eq K
Méthode 19	PCB		Eq J + Eq K
Méthode 20	PCB		Eq F + Eq L
Méthode 21	PCB		Eq G + Eq L
Méthode 22	PCB		Eq H + Eq L
Méthode 23	PCB		Eq I + Eq L
Méthode 24	PCB		Eq J + Eq L

Ainsi, au vu des différents modèles mécanistiques et des différentes relations, 9 et 15 combinaisons sont à tester, respectivement pour les HAP et les PCB.

La comparaison des résultats expérimentaux aux valeurs modélisées sera approchée par une analyse statistique non paramétrique de deux échantillons (test de signe, test de Wilcoxon signé et test de Mann-Whitney) par le logiciel XLStat 2012. La distribution des points expérimentaux et modélisés doit suivre la même tendance, mais aussi la différence entre les deux valeurs (expérimentale et modélisée) doit être proche de 0.

Dans le cadre de la modélisation de coefficient de partage, une bonne cohérence est considérée lorsque 99 % des données sont compris dans l'intervalle de facteur 30 ($\pm 1,5 \log$) et 90 % des données dans l'intervalle de facteur 10 ($\pm 1 \log$) (Arp *et al.*, 2009 ; Hawthorne *et al.*, 2011).

- Cas des HAP

La Figure 5-27 présente les résultats des comparaisons entre les valeurs expérimentales et modélisées des méthodes 1 à 9 (cas des HAP).

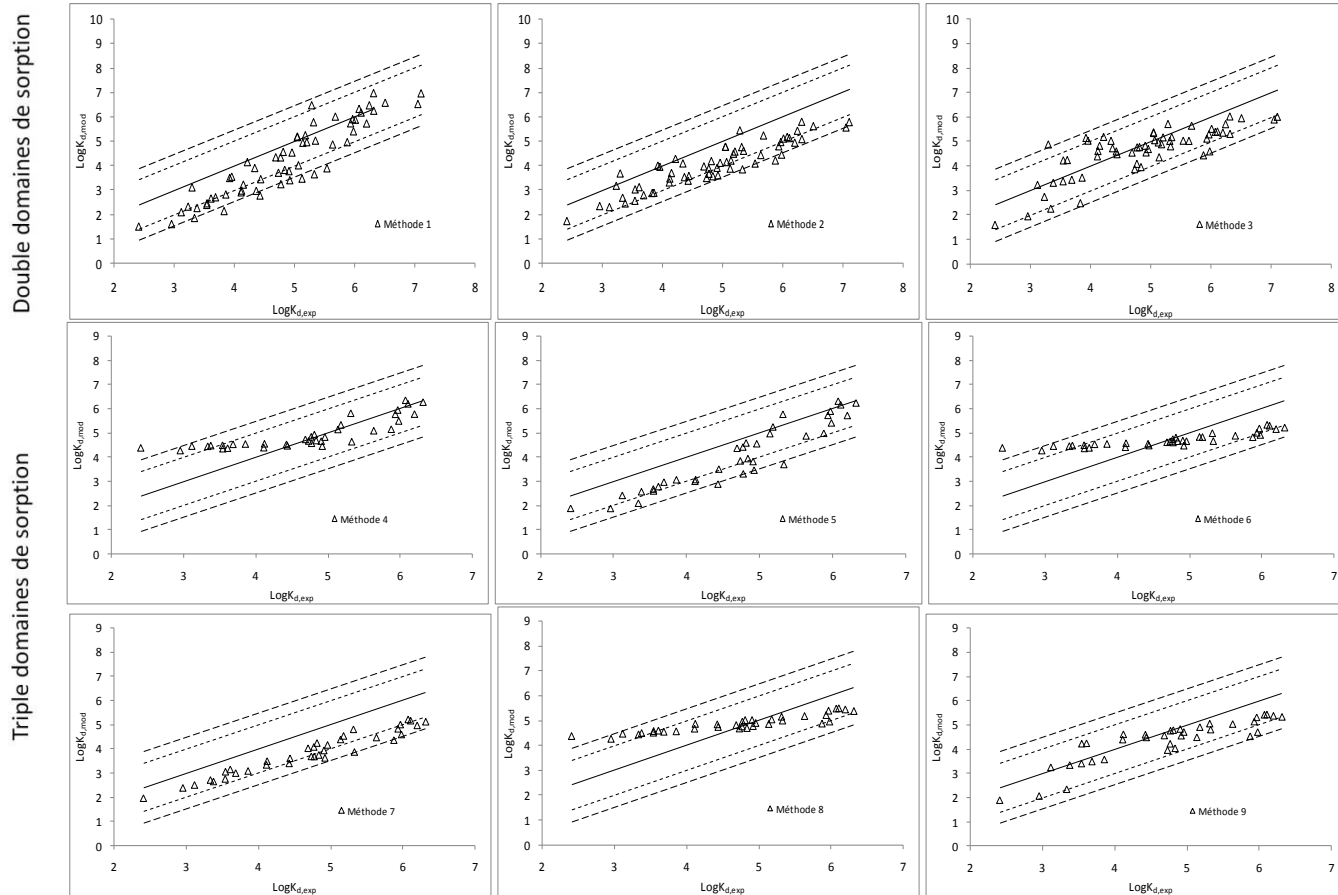


Figure 5-27: Représentations des K_d modélisés en fonction des K_d expérimentaux déterminés pour les HAP. La ligne en continu est la ligne 1:1. La ligne à l'extérieur correspond à l'intervalle de confiance convenable pour un facteur 30 ($\approx 1,5$ de magnitude), la ligne intermédiaire correspond à l'intervalle de confiance convenable pour un facteur 10 (1 de magnitude).

L'analyse statistique (test de signe, test de Wilcoxon signé et test de Mann-Whitney) des données met en évidence que les « valeurs expérimentales » et « valeurs modélisées » suivent des distributions significativement différentes au risque α (0,05).

La méthode 1 surestime le K_d pour les composés de $\log K_{ow} < 5$ et le sous-estime pour les composés de $\log K_{ow} > 5$, ce qui est l'inverse de la méthode 3. La méthode 2 sous-estime les K_d mais présente une tendance similaire à la droite 1:1, ce qui sous-entend que la modélisation faisant intervenir deux domaines de sorption n'est pas suffisante pour estimer des valeurs de K_d élevées. Pour les méthodes 4, 6 et 8, le $K_{d,model}$ est constant jusqu'aux composés de $\log K_{ow} < 4,5$, ce qui met en évidence la domination de la relation par la phase de sorption liée aux hydrocarbures ($K_{oil} * f_{oil}$, eqD). Cependant, ces trois méthodes surestiment particulièrement les K_d pour le naphtalène, l'acénaphthylène et l'acénaphthène. Il est possible que les K_d expérimentaux de ces composés volatils aient été sous-estimés

à cause de pertes potentielles lors de l'extraction par ASE des sédiments. Cependant, cette corrélation proposée par Koelmans *et al.* (2009) est la résultante d'une ANOVA à partir de sédiments très faiblement contaminés en COH, mais également en hydrocarbures. La considération d'une troisième phase de sorption est la résultante d'une saturation des sites de sorption par les hydrocarbures. Comme décrit précédemment, les hydrocarbures totaux doivent représenter 10 à 30 % du carbone organique total. Or dans le cas des travaux de Koelmans *et al.* (2009), les rapports entre les hydrocarbures et le COT sont compris entre 0,6 et 2,1 %. Ces rapports ne permettent pas de justifier l'utilisation d'un triple domaine pour la modélisation des K_d . Ainsi la relation correspondant à l'équation D ne semble pas pertinente pour la modélisation de la sorption des COH par les hydrocarbures. Les méthodes 5, 7 et 9, issues de la même régression $K_{oil} * f_{oil}$, sous-estiment globalement les $K_{d,exp}$, explicitées par le signe négatif des différences entre les valeurs expérimentales et modélisées (Tableau 5-9). Cependant, malgré ces sous-estimations, 100 % des valeurs sont compris dans l'intervalle de facteur 30 et 88,9 % dans l'intervalle de facteur 10 pour la méthode 9.

Tableau 5-9 : Pourcentages des données compris dans les intervalles de facteur 10 et 30, moyennes des écarts et écarts-types des écarts des modélisations des K_d pour les HAP.

Méthodes	IF 10 (%)	IF 30 (%)	Moyennes des écarts	Écarts-types des écarts
Méthode 1	60,0	86,7	-0,61	0,66
Méthode 2	66,7	93,3	-0,81	0,44
Méthode 3	83,3	98,3	-0,24	0,66
Méthode 4	88,9	97,2	-0,86	0,57
Méthode 5	75,0	94,4	0,02	0,81
Méthode 6	77,8	97,2	0,18	0,76
Méthode 7	63,9	97,2	-0,67	0,52
Méthode 8	86,1	97,2	-0,87	0,29
Méthode 9	88,9	100,0	-0,37	0,50

La qualité moyenne de la modélisation par les modèles mécanistiques semble être la résultante d'une non-prise en considération de variabilité des propriétés des phases de sorption. Il apparaît très difficile de présenter des modélisations convenables lors de la prise en compte de plusieurs échantillons de natures et de compositions différentes (Hawthorne *et al.*, 2006 et 2007 ; Arp *et al.*, 2009 ; Koelmans *et al.*, 2009).

De plus, malgré des ratios [oil]/[COT] inférieurs à la CSPEC proposée par Jonker *et al.* (2003), les K_d expérimentaux des sédiments de Lens et de NB ont été comparés aux résultats des modèles à trois domaines de sorption (méthodes 4 et 9). Les résultats sont très surprenants si l'on ne considère pas le naphthalène, l'acénaphthylène et l'acénaphthène (composés potentiellement évaporés lors de l'extraction) comme présentés dans la Figure 5-28.

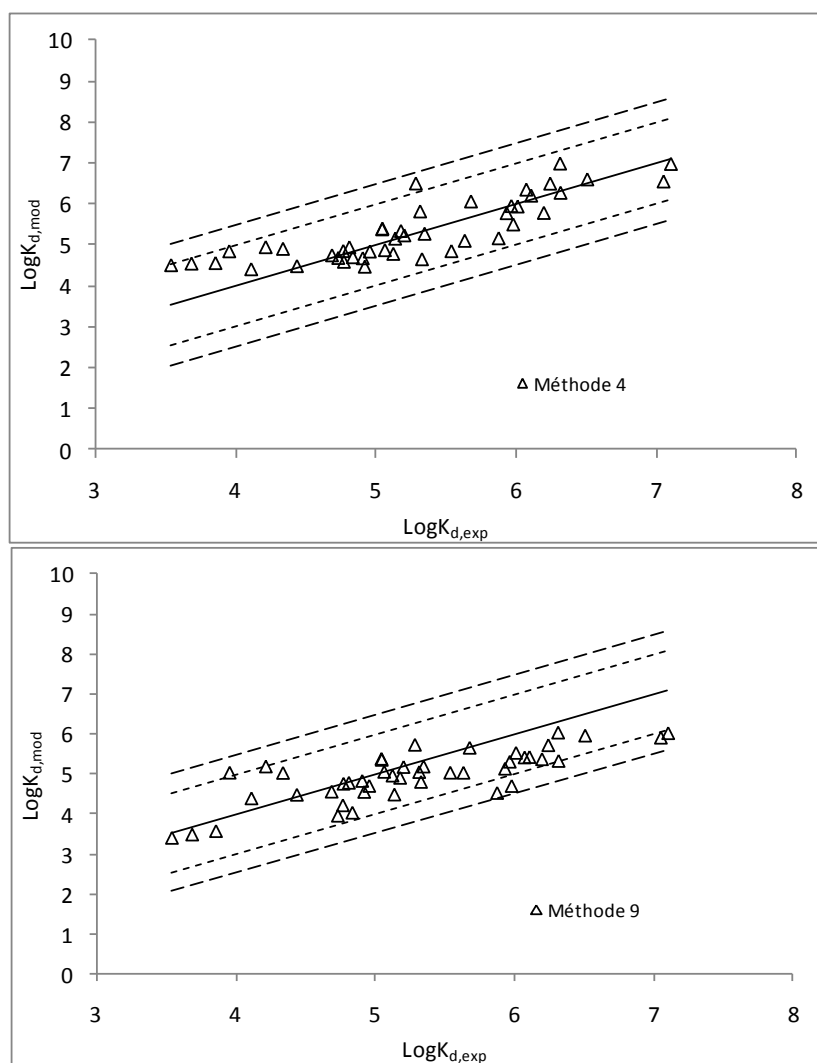


Figure 5-28 : Représentations des K_d modélisés (HAP) en fonction des K_d expérimentaux déterminés pour les cinq sédiments selon les méthodes 4 et 9.

Tableau 5-10 : Pourcentages des données compris dans les intervalles de facteur 10 et 30, moyennes des écarts et écarts-types des écarts des modélisations des log K_d pour les cinq sédiments selon les deux meilleures méthodes pour les HAP.

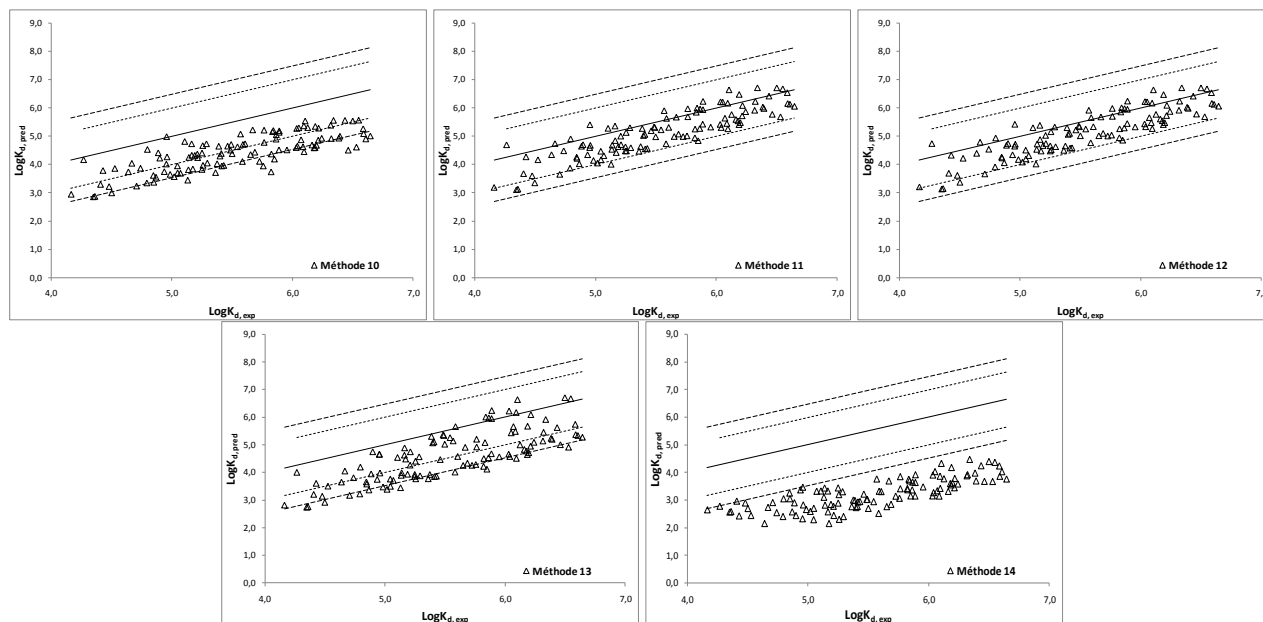
	IF 10 (%)	IF 30 (%)	Moyenne	Ecart-type
Méthode 4	97,8	100,0	0,07	0,46
Méthode 9	91,1	100,0	0,31	0,54

En ne considérant pas le naphthalène, l'acénaphthylène et l'acénaphthylène, les résultats des deux méthodes sont compris dans les intervalles fixés précédemment. La méthode 4, faisant intervenir les équations A et D, présente des résultats de meilleure qualité. En effet la moyenne des différences est de $0,07 \pm 0,46$, ce qui signifie que les points gravitent autour de la droite 1:1 égale à la régression parfaite. Au vu de ces résultats, il semble que la valeur de la CSPC devrait être revue. Par ailleurs, la CSPC proposée par Jonker *et al.* (2003) est le résultat d'essais effectués sur un seul type de sédiment dopé présentant des teneurs en matières organiques inférieures à 1 %. La disponibilité des sites de sorption, en considérant le complexe argilo-humique et la nature de la matière organique, peut varier d'un sédiment à l'autre. Ainsi la considération du carbone organique et de la teneur en hydrocarbures ne pourrait à elle seule déterminer la présence d'une NAPL responsable de la sorption de composés apolaires.

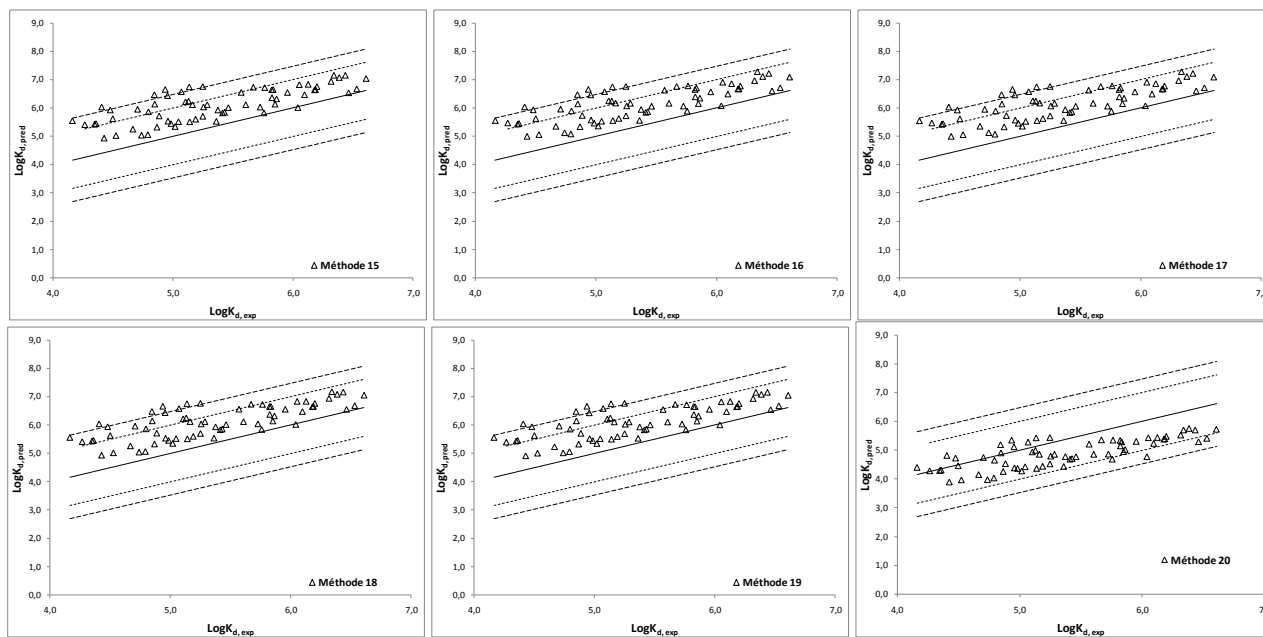
- Cas des PCB

La Figure 5-29 présente les résultats des modélisations des K_d pour les PCB en considérant des modèles à deux et trois domaines de sorption correspondant aux méthodes 10 à 24 (cf. Tableau 5-8).

Doubles domaines de sorption



Triples domaines de sorption



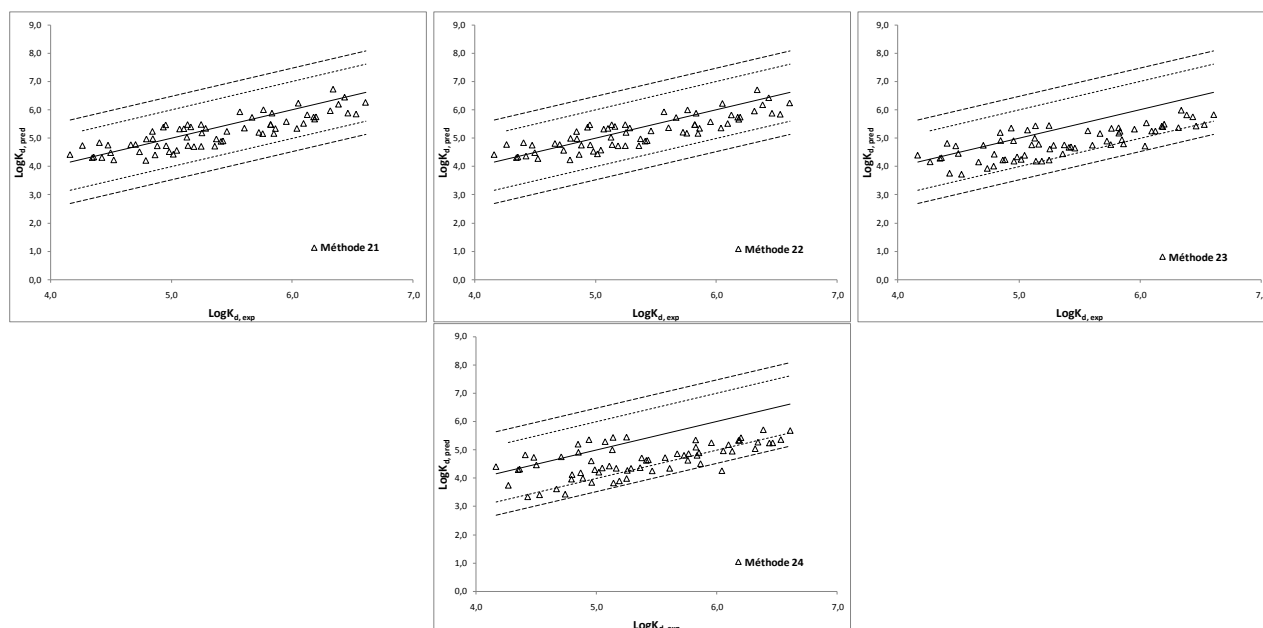


Figure 5-29 : Représentations des K_d modélisés en fonction des K_d expérimentaux déterminés pour les PCB. La ligne en continu est la ligne 1:1. La ligne à l'extérieur correspond à l'intervalle de confiance convenable pour un facteur 30 ($\approx 1,5$ de magnitude), la ligne intermédiaire correspond à l'intervalle de confiance convenable pour un facteur 10 (1 de magnitude).

Tableau 5-11 : Pourcentages des données compris dans les intervalles de facteur 10 et 30, moyennes des écarts et écarts-types des écarts des modélisations des K_d pour les PCB.

	IF 10 (%)	IF 30 (%)	Moyenne	Ecart-type
Méthode 10	40,9	84,5	-1,11	0,42
Méthode 11	94,5	100,0	-0,41	0,42
Méthode 12	94,5	100,0	-0,39	0,41
Méthode 13	46,4	76,4	-0,95	0,57
Méthode 14	0,0	0,0	-2,31	0,40
Méthode 15	74,2	93,9	0,73	0,38
Méthode 16	71,2	93,9	0,78	0,43
Méthode 17	71,2	89,4	0,78	0,43
Méthode 18	72,7	93,9	0,75	0,44
Méthode 19	78,8	93,9	0,74	0,44
Méthode 20	93,9	100,0	-0,47	0,41
Méthode 21	100,0	100,0	-0,16	0,36
Méthode 22	100,0	100,0	-0,15	0,35
Méthode 23	93,9	100,0	-0,51	0,42
Méthode 24	69,7	98,5	-0,72	0,52

Si l'on considère les résultats des IF 10 et des IF 30, les méthodes présentées pour les PCB sont de meilleure qualité que celles utilisées pour les HAP. En effet, les méthodes 11 et 12 faisant intervenir le double modèle de sorption présentent des résultats convenables selon les critères de validation de la modélisation. Malgré ces bons résultats, les analyses statistiques présentent des différences significatives entre les distributions. Le modèle à deux domaines de sorption sous-estime les valeurs expérimentales des composés avec des $\log K_{ow} < 6$. Les méthodes 10, 13 et 14 sous-estiment complètement les valeurs expérimentales.

Par opposition, les méthodes 15 à 19 faisant intervenir une troisième phase de sorption (NAPL- eq K) surestime de près d'une unité log les coefficients de partage expérimentaux. Comme nous l'avons vu pour les HAP, il semble que cette corrélation proposée par Koelmans *et al.* (2009) ne soit pas pertinente (la teneur en hydrocarbures totaux de cette étude ne justifiant pas l'utilisation d'un troisième domaine de sorption).

Les méthodes 20 à 23 montrent une bonne cohérence des données expérimentales avec les données modélisées. Les méthodes 21 et 22 présentent les résultats les plus étonnants. 100 % des données sont compris dans les intervalles IF 30 et IF 10. L'analyse statistique de ces distributions ne met pas en évidence de différences significatives (valeurs expérimentales vs. valeurs modélisées). De plus, la moyenne des différences entre les valeurs expérimentales et modélisées est proche de 0, respectivement -0,16 et -0,15 pour les méthodes 21 et 22.

La modélisation des K_d , en considérant le modèle à trois domaines de sorption, a été effectuée pour les sédiments présentant des ratios Oil/COT supérieurs à 10 % (CSPC), soit pour les sédiments de Marseille, Dunkerque et Evry. Au vu des résultats obtenus pour les méthodes 21 et 22, comme pour les HAP, la modélisation des K_d en considérant trois modèles de sorption a été étendue aux sédiments de Lens et de NB comme présentée par la Figure 5-30.

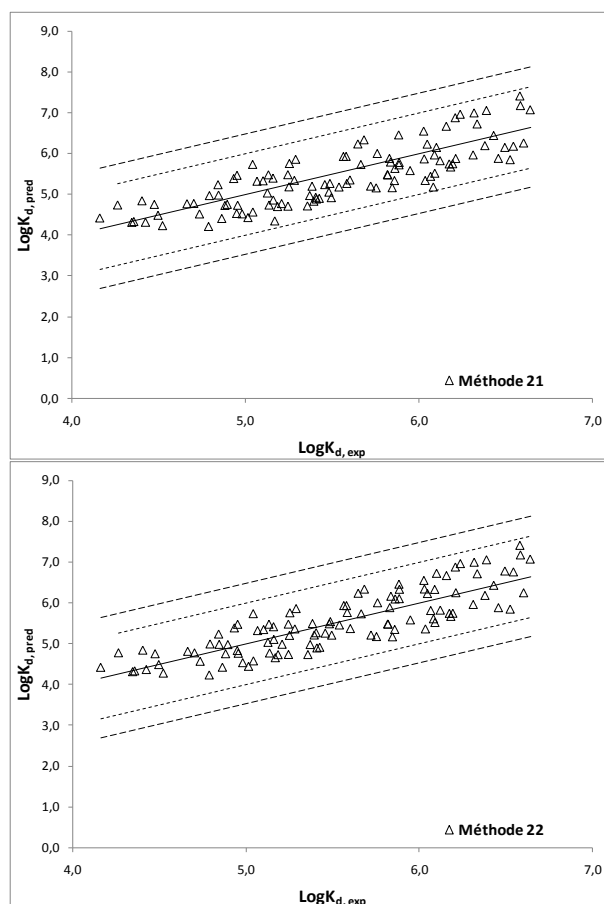


Figure 5-30 : Représentations des K_d modélisés en fonction des K_d expérimentaux déterminés pour les PCB pour les cinq sédiments selon les méthodes 21 et 22. Le modèle utilisé est un modèle triphasique considérant la MOA, le BC et l'Oil comme phases de sorption.

Tableau 5-12 : Pourcentages des données compris dans l'intervalle de facteur 10 et 30, moyennes des écarts et écarts-types des écarts des modélisations des $\log K_d$ pour les cinq sédiments selon les deux meilleures méthodes les PCB.

	IF 10 (%)	IF 30 (%)	Moyenne	Ecart-type
Méthode 21	100	100	-0,13	0,33
Méthode 22	100	100	-0,12	0,33

La considération de deux autres jeux de données (K_d expérimentaux de Lens et de NB) ne semble pas modifier la qualité de la modélisation. Au contraire, la différence des écarts et l'écart-type de la différence des écarts se rapprochent de 0. L'analyse statistique des distributions ne met pas en évidence de différences significatives entre les données expérimentales et modélisées. La considération de trois phases de sorption telles que la MOA, le BC et la NAPL, permet à eux seuls

d'expliquer les valeurs obtenues. Outre la bonne modélisation des K_d , il en découle que la valeur de la CSPC proposée par Jonker *et al.* (2003) ne semble pas être pertinente. En considérant les résultats obtenus par le modèle à trois domaines de sorption, les sédiments de Lens et de NB présentent une NAPL responsable d'une partie de la sorption des PCB. Au vu de ces résultats et comme observé pour les HAP, la valeur de la CSPC devrait être revue afin de prendre en compte non seulement la teneur en carbone organique, mais également le type de matière organique.

3.2.1.6.2. Approche empirique

3.2.1.6.2.1. Sélection des modèles

Depuis peu, plusieurs modèles empiriques sont utilisés dans le domaine de l'environnement et plus particulièrement dans la détermination des coefficients de partage des COH pour des matériaux hétérogènes et complexe (Baker *et al.*, 1997 ; Poole et Poole, 1999 ; Nguyen *et al.*, 2005 ; Endo et Schmidt, 2006 ; Endo *et al.*, 2009). L'approche empirique ne se base plus sur une description fine du sédiment avec les différentes phases de sorption prépondérantes aux COH, mais sur les propriétés physico-chimiques des composés cibles. Une des différences est que les valeurs déterminées sont normalisées à la teneur en matière organique totale du sédiment. Ainsi afin de comparer les valeurs expérimentales aux valeurs des modèles, nous devons convertir les K_d en K_{TOC} comme indiqué par l'équation 5-18.

Selon Arp *et al.* (2009), il serait possible de modéliser correctement les K_{COT} des sédiments en utilisant le modèle « poly parameter Linear-Free Energy Relationship » (pp-LFER). Ce modèle d'évaluation et de prédiction du coefficient de partage est fondé sur l'hypothèse que les propriétés structurales thermodynamiques des composés chimiques peuvent permettre de déterminer leur activité dans le milieu. Le modèle pp-LFER exprime le coefficient de partage en tenant compte des interactions moléculaires pertinentes avec la MO. La formule générale est présentée ci-après :

$$\text{Log } K_{COT} = eE + sS + aA + bB + vV + c \quad \text{Equation 5-38}$$

Avec E, S, A, B et V introduit par Abraham *et al.* (2004), respectivement, l'excès de réfraction molaire, la polarité et polarisabilité, l'acidité et la basicité, et le volume moléculaire. Les minuscules, e, s, a, b, v sont des coefficients à déterminer propres à chaque molécule.

Arp *et al.* (2009) ont montré que l'utilisation des modèles pp-LFER avec le goudron de houille « coal tar » comme absorbant présentait les meilleurs résultats (modèles proches des K_d observés). Ce modèle

ne suggère pas que le goudron de houille représente la majorité de la matière organique condensée, mais plutôt qu'il est un substitut approprié pour représenter la sorption générale de cette phase. Par ailleurs, le goudron de houille a clairement été identifié comme la principale phase de sorption dans plusieurs sédiments contaminés et de natures différentes : portuaires (Ghosh *et al.*, 2003), impactés par des usines à gaz (Khalil *et al.*, 2006) ou des résidus de fonderie (Naes *et al.*, 1998 ; Breedveld *et al.*, 2007). Le goudron de houille, comme d'autres phases carbonées présentes dans les sédiments contaminés, est principalement composé de molécules aromatiques (Endo et Schmidt, 2006 ; Breedveld *et al.*, 2007). Egalement, dans l'étude de Arp *et al.* (2009), le charbon actif granulaire (CAG) et la tourbe (« peat ») présentaient des résultats satisfaisants pour le niveau « haut » (« high »). Nous avons donc comparé le jeu de données en considérant ces 3 phases de sorption : goudron de houille, charbon actif granulaire haut et la tourbe. Les paramètres du modèle pp-LFER pour les trois phases de sorbant sont présentés ci-après.

Tableau 5-13 : Descripteurs du modèle pp-LFER pour les phases carbonées d'après Arp *et al.* (2009).

	e	v	a	b	s	c	n	Références
Coat tar ¹	0,5	3,86	-1,16	-4,46	-0,35	0,16	69	Endo <i>et al.</i> , 2008
Peat (high) ²	0,43	3,51	0,02	-3,83	0,19	-0,82	51	Endo <i>et al.</i> , 2009
CAG (high) ³	0,02	4,03	-0,51	-4,53	-0,28	0,85	14	Shih et Gschwend, 2009

¹Goudron de houille, ²Tourbe (niveau haut), ³Charbon Actif Granulaire (niveau haut)

Afin d'améliorer le modèle pp-LFER, Hawthorne *et al.*, 2011 ont proposé de compléter la relation par un facteur de vieillissement WF (weathering factor) pour les PCB qui est calculé à partir des concentrations en PCB 28, 52 et 153, comme indiqué par la relation suivante :

$$WF = (C_{sed,PCB\ 52} + C_{sed,PCB\ 153}) / (C_{sed,PCB\ 28} + C_{sed,PCB\ 52} + C_{sed,PCB\ 153}) \quad \text{Equation 5-39}$$

Selon ces mêmes études (Arp *et al.*, 2009 ; Hawthorne *et al.*, 2011), la prédiction des K_{TOC} par la loi de Raoult serait de bonne qualité. La détermination des coefficients de partage par la loi de Raoult suppose que la phase non aqueuse, représentée par le COT du sédiment, est considérée comme un solvant idéal, ce qui implique que les composés sont autant miscibles dans le COT que dans une phase de composé pur. Ainsi on peut écrire :

$$K_{COT} (L_{eau} \cdot Kg_{COT}^{-1}) = \frac{1}{S_{sat,eau} \cdot MW_{COT}} \quad \text{Equation 5-39}$$

Avec $S_{sat,eau}$ la solubilité molaire à saturation dans l'eau refroidie ($mol.L_{eau}^{-1}$) et MW_{COT} , la masse molaire de la phase organique ($kg_{COT}.mol_{COT}^{-1}$). Les essais de comparaison de différentes phases de sorption, ont montré que le goudron de houille « coal tar » donnait les meilleurs résultats, meilleurs

que ceux obtenus avec le modèle pp-LFER (Arp *et al.*, 2009). Nous avons donc également comparé nos valeurs de K_d expérimentales avec les résultats de ce modèle en considérant la masse molaire de goudron de houille ($0,223 \text{ kg}_{\text{COT}}.\text{mol}^{-1}$) (Endo *et al.*, 2008) et en ajoutant le terme WF précédemment défini (Hawthorne *et al.*, 2011).

$$\text{Log } K_{\text{COT}} = -\log (S_L \cdot \text{MW}_{\text{COT}}) + \log \text{WF} \quad \text{Equation 5-40}$$

Les mêmes tests statistiques et critères de validation par rapport aux domaines de confiance (IF 10 et IF 30) définis précédemment ont été utilisés.

3.2.1.6.2.2. Comparaison des $K_{\text{COT},\text{exp}}$ aux valeurs modélisées

- Cas des HAP

La Figure 5-31 présente les résultats obtenus pour la comparaison des valeurs expérimentales de K_d aux modèles empiriques pour les HAP.

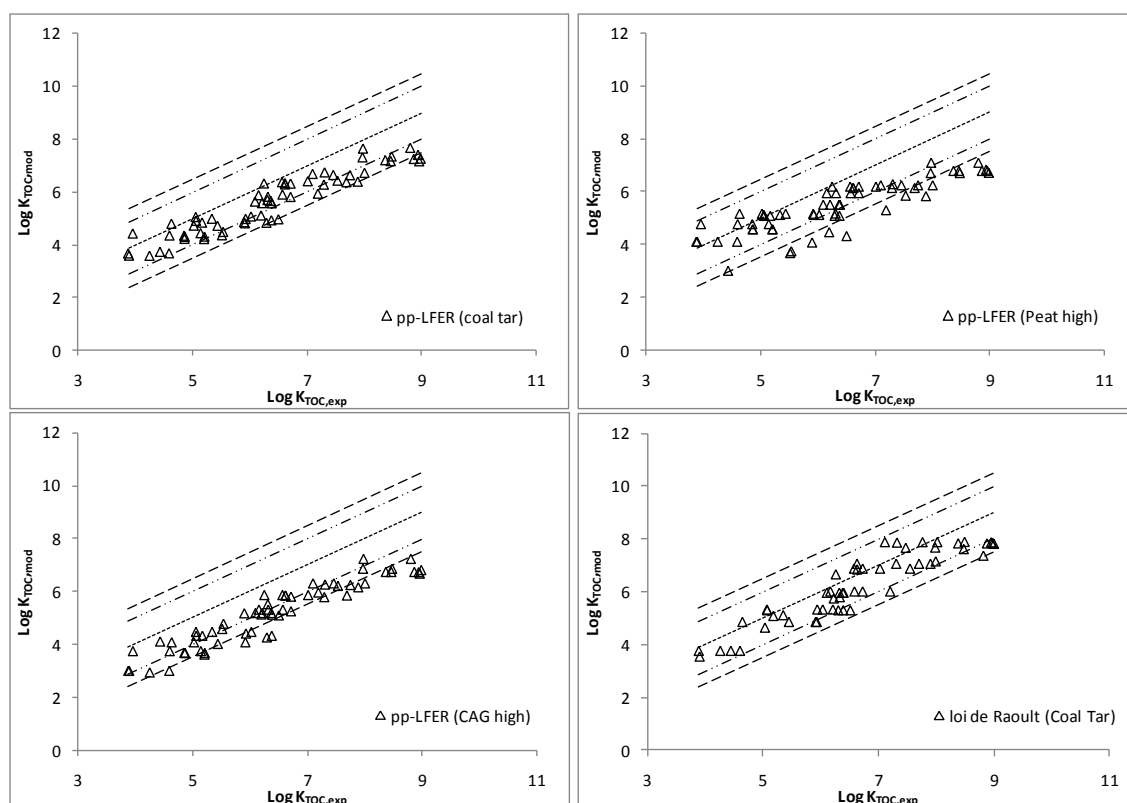


Figure 5-31 : Représentations des K_d modélisés (modèles empiriques) en fonction des K_{COT} expérimentaux déterminés pour les HAP. La ligne en continu est la ligne 1:1. La ligne à l'extérieur correspond à l'intervalle de confiance convenable pour un facteur 30 ($\approx 1,5$ de magnitude), la ligne intermédiaire correspond à l'intervalle de confiance convenable pour un facteur 10 (1 de magnitude).

Les méthodes pp-LFER sous-estiment les K_{TOC} expérimentaux. L'analyse statistique classe les distributions comme différentes. De plus, selon les critères de validité (99 % des données comprises dans l'intervalle de facteur 30 et 90 % des données dans l'intervalle de facteur 10), aucune méthode pp-LFER ne prédit correctement les valeurs expérimentales. Les résultats les plus satisfaisants ont été obtenus par la loi de Raoult en considérant le goudron de houille comme phase de sorption. 98 % et 85 % des données sont comprises dans les intervalles de facteur 30 et de facteur 10, respectivement (Tableau 5-14). Ces résultats sont comparables aux résultats obtenus par Arp *et al.*, (2009). De plus, la modélisation des jeux de données par ce modèle est de qualité comparable à celle obtenue par les approches mécanistiques (méthodes 4 et 9).

Tableau 5-14 : Pourcentages des données compris dans les intervalles de facteur 10 et 30, moyennes des écarts et écarts-types des écarts des modélisations des log K_d pour les cinq sédiments selon les modèles empiriques testés pour les HAP.

	IF 10 (%)	IF 30 (%)	Moyenne	Ecart-type
pp-LFER (Coal tar ¹)	65,7	91,4	-0,78	0,49
pp-LFER (Peat high ²)	51,4	72,9	-0,90	0,76
pp-LFER (CAG high ³)	48,6	74,3	-1,24	0,48
Loi de Raoult (Coal tar¹)	85,0	98,3	-0,44	0,52

¹Goudron de houille, ²Tourbe (niveau haut), ³Charbon Actif Granulaire (niveau haut)

- Cas des PCB

La Figure 5-32 présente les résultats obtenus pour la comparaison des valeurs expérimentales aux modèles empiriques pour les PCB.

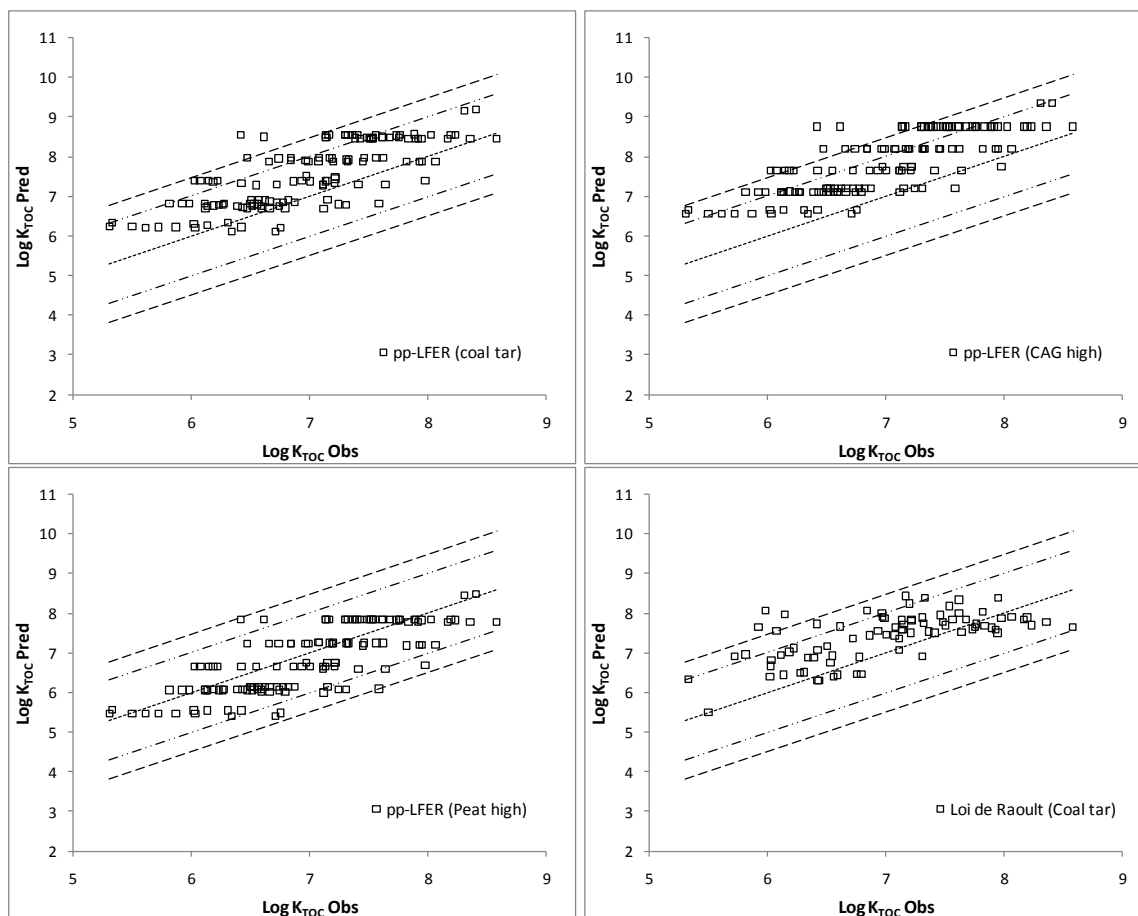


Figure 5-32 : Représentations des K_d modélisés (modèles empiriques) en fonction des K_d expérimentaux déterminés pour les PCB. La ligne en continu est la ligne 1:1. La ligne à l'extérieur correspond à l'intervalle de confiance convenable pour un facteur 30 ($\approx 1,5$ de magnitude), la ligne intermédiaire correspond à l'intervalle de confiance convenable pour un facteur 10 (1 de magnitude).

La comparaison des K_d expérimentaux avec les valeurs modélisées selon les méthodes pp-LFER et la loi de Raoult pour les PCB se situent globalement autour de la droite 1:1. Cependant, les biais (écarts entre la valeur mesurée et prédite) semblent être importants pour la méthode pp-LFER. L'analyse statistique par comparaison des données expérimentales à celles modélisées met en évidence des distributions différentes. Cependant, seule la méthode pp-LFER (« Tourbe haut ») respecte les critères IF 30 et IF 10 comme présenté dans le Tableau 5-15.

Tableau 5-15 : Pourcentages des données compris dans les intervalles de facteur 10 et 30, moyennes des écarts et écarts-types des écarts des modélisations des log K_d pour les cinq sédiments selon les modèles empiriques testés pour les PCB.

	IF 10 (%)	IF 30 (%)	Moyenne	Ecart-Type
pp-LFER (coal tar ¹)	74,8	98,5	0,54	0,53
pp-LFER (CAG high ²)	63,4	93,9	0,84	0,49
pp-LFER (Peat high³)	91,6	100,0	-0,16	0,53
loi de Raoult (Coal tar ¹)	86,3	96,3	0,17	1,42

¹Goudron de houille, ²Charbon Actif Granulaire (niveau haut), ³Tourbe (niveau haut)

3.2.1.6.3. Détermination de K_{BC} et K_{Oil} par ANOVA

Comme présenté dans le paragraphe précédent (§ 3.2.1.6.1.2), l'utilisation d'un modèle à trois domaines de sorption (MOA-BC-Oil) apparaît important pour estimer les coefficients de partage pour des sédiments fortement contaminés en hydrocarbures.

L'amélioration d'un modèle dépend du nombre et de la précision des mesures, des affinités relatives des composés cibles pour les trois phases ainsi que des proportions relatives de ces phases. Nous disposons de 70 données concernant les HAP et de 131 pour les PCB. Malgré les ratios f_{oil}/f_{COT} inférieurs à la CSPC proposée par Jonker *et al.* (2003), les sédiments de Lens et de NB semblent présenter une NAPL responsable d'une grande part de la sorption des COH.

Par analogie à la publication de Koelmans *et al.* (2009), nous avons effectué des ANOVA sur la base d'un modèle à deux domaines de sorption puis étendu l'analyse sur trois domaines de sorption afin de définir de nouvelles valeurs de K_{BC} et de K_{Oil} . Les résultats des ANOVA pour les modèles à deux et à trois domaines de sorption sont présentés dans le Tableau 5-16 pour les HAP. Les valeurs modélisées paraissent de meilleure qualité pour le modèle à deux domaines de sorption en comparaison avec le modèle à trois domaines de sorption.

Tableau 5-16: Détermination des valeurs de Log K_{BC} et log K_{Oil} pour les modèles à deux et trois domaines de sorption pour les HAP.

Composés	Log K_{ow}	Modèle à deux domaines de sorption			Modèle à trois domaines de sorption			
		Log K_{BC} estimé	Analyse de la variance		Log K_{BC} estimé	Log K_{Oil} estimé	Analyse de la variance	
			F	Pr > F			F	Pr > F
Naph	3,37	5,58	3,79	0,1234	5,62	4,64	144,87	0,06
ACNY	4,07	5,98	7,63	0,0508	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
ACN	3,92	6,1	4,22	0,1091	6,33	5,54	27,24	0,13
F	4,18	6,86	73,63	0,0033	6,71	5,38	11,45	0,2
Ph	4,46	7,35	478,28	0,0002	7,33	5,48	24,86	0,14
An	4,54	6,97	356,51	0,0003	6,97	5,98	40,72	0,11
Fl	5,22	7,66	11,12	0,0445	7,84	6,68	8,65	0,23
Py	5,18	7,29	77,93	0,0031	6,92	7,05	92,73	0,07
Chr	5,91	8,19	85,84	0,0027	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
BaAN	5,61	7,86	17,32	0,0252	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
BaPy	6,04	8,34	116,43	0,0017	7,73	8,24	3	0,38

n.d. (non défini). Les valeurs affichées par les ANOVA ont été considérées comme aberrantes. Elles n'ont pas été retenues dans l'étude.

Les ANOVA réalisées permettent de déterminer de nouvelles corrélations entre le log K_{ow} -log K_{Oil} et log K_{ow} -log K_{BC} , qui sont comparés aux régressions de la littérature (cf. Tableau 5-7) dans la Figure 5-33 pour les HAP.

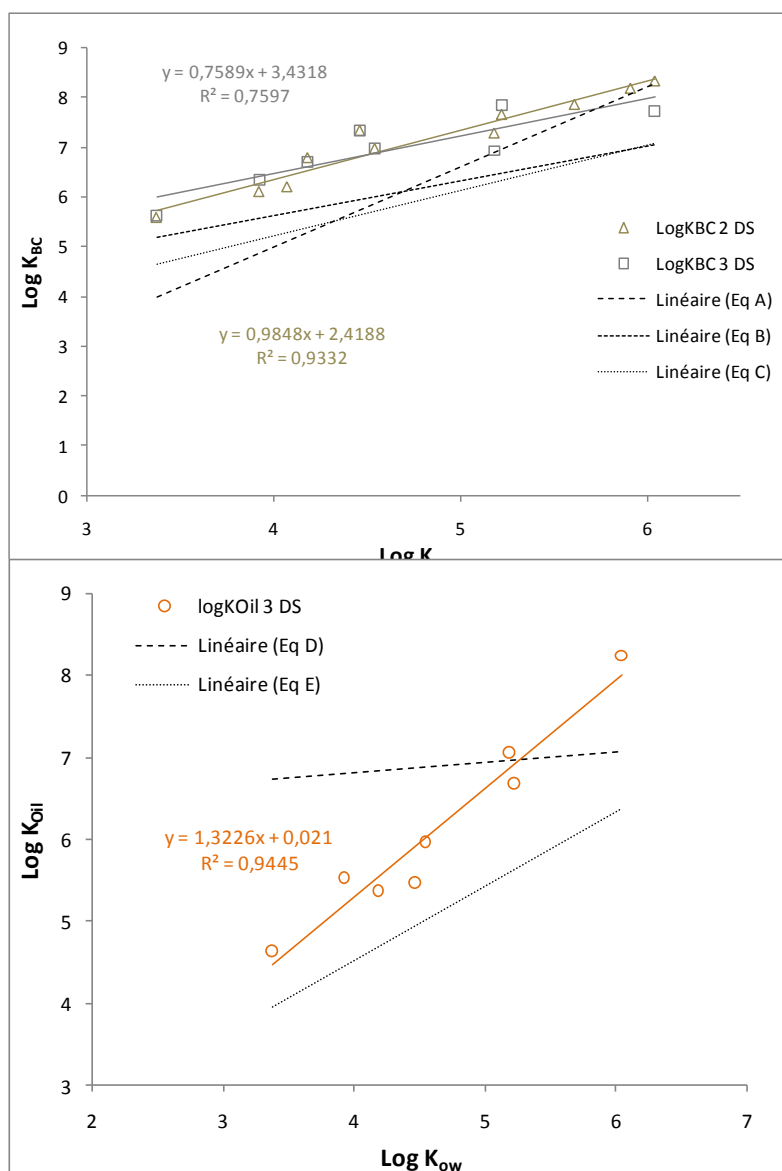


Figure 5-33: Régressions Log K_{BC} -Log K_{OW} et Log K_{Oil} -Log K_{OW} obtenus à partir des ANOVA pour les HAP en comparaison avec les régressions de la littérature (cf. Tableau 5-7).

Les régressions log K_{BC} 2 DS et log K_{BC} 3 DS (DS pour Domaine de Sorption) correspondent à des valeurs plus élevées que celles reportées dans la littérature (eq A, B, et C). La régression Log K_{Oil} 3 DS admet des valeurs comprises entre les équations D et E pour les composés avec des log $K_{OW} < 5,11$. Selon Jonker *et al.* (2003), la valeur des constantes de partage entre la phase NAPL et l'eau est indépendante du caractère hydrophobe des molécules. Il est difficile de statuer sur la justesse des corrélations établies du fait qu'il existe très peu de publications qui aient déterminé la valeur des K_{Oil} pour les HAP et les PCB. Cependant, les résultats obtenus ne semblent pas être en accord avec ceux des auteurs cités précédemment.

Le Tableau 5-17 présente les résultats des ANOVA pour les modèles à deux et à trois domaines de sorption pour les PCB.

Tableau 5-17 : Détermination des valeurs de Log K_{BC} et log K_{Oil} pour les modèles à deux et trois domaines de sorption pour les PCB.

Composé	Log K_{ow}	Modèle à deux domaines de sorption (2 DS)			Modèle à trois domaines de sorption (3 DS)			
		Log K_{BC} estimé	Analyse de la variance		Log K_{BC} estimé	Log K_{Oil} estimé	Analyse de la variance	
			F	Pr > F			F	Pr > F
PCB 52	5,84	6,75	82,36	0,001	6,61	7,18	58,55	0,004
PCB 101	6,38	7,21	19,48	0,012	6,94	7,6	11,2	0,041
PCB 118	6,74	7,15	633,89	< 0,0001	7,18	7,99	3397,67	< 0,0001
PCB 153	6,92	7,41	9,79	0,035	7,36	8,34	5,13	0,108
PCB 138	6,83	7,47	19,86	0,011	7,26	8,01	8,28	0,06
PCB 41	5,69	6,51	22,28	0,009	6,34	6,99	11,31	0,04
PCB 60	6,11	6,93	11,39	0,028	6,76	7,39	9,26	0,052
PCB 70	6,2	6,92	16,21	0,016	6,78	7,45	10,6	0,044
PCB 95	6,13	6,99	153,18	0,001	6,75	7,21	28,28	0,034
PCB 132	6,58	6,99	153,18	0,001	7,02	7,69	79,61	0,012
PCB 141	6,82	7,13	19,04	0,022	7,2	7,95	7,21	0,122
PCB 149	6,67	7,09	20,89	0,02	7,04	7,68	8,14	0,109
PCB 178	7,14	7,41	12,96	0,023	7,56	8,35	6,71	0,13

Que ce soit pour le 2 DS ou le 3 DS, la qualité des modélisations est similaire. A partir des nouveaux coefficients de partage entre le BC et les hydrocarbures, nous avons comparé nos jeux de données à la littérature. Les résultats sont présentés dans la Figure 5-34.

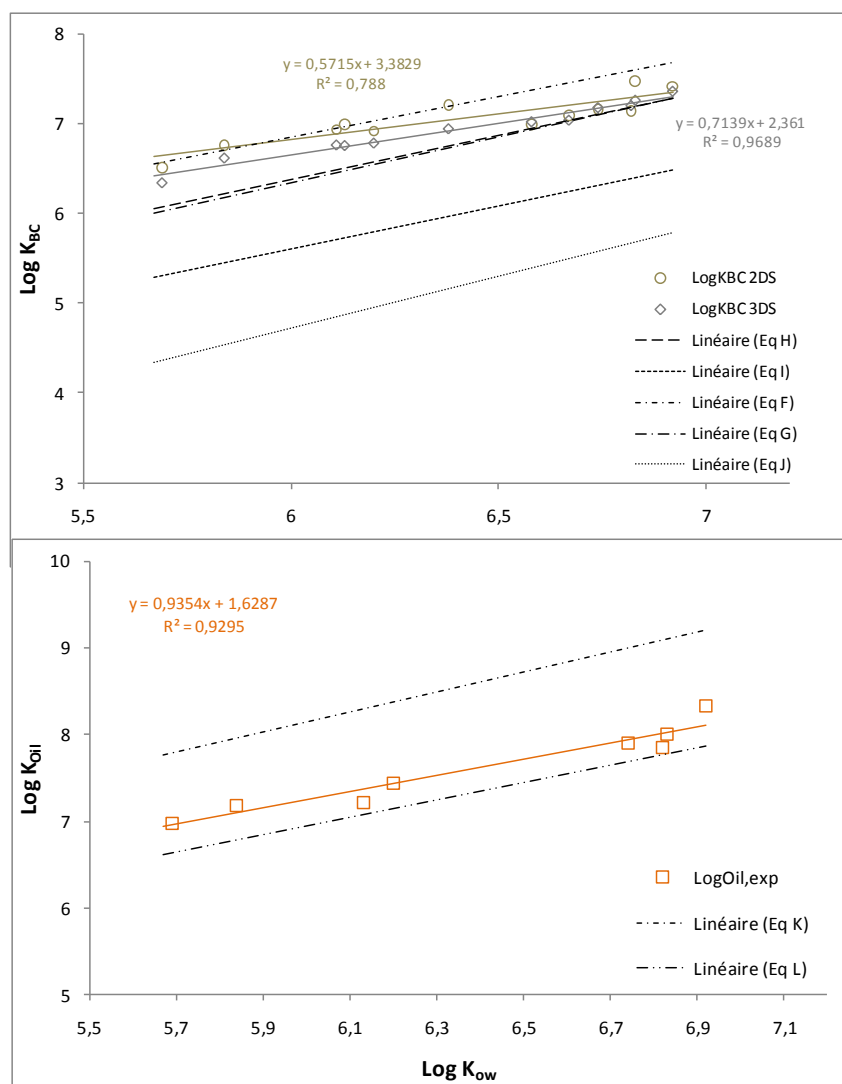


Figure 5-34 : Régressions $\text{Log } K_{BC}$ - $\text{Log } K_{ow}$ et $\text{Log } K_{Oil}$ - $\text{Log } K_{ow}$ obtenus à partir des ANOVA pour les PCB en comparaison avec les régressions de la littérature (cf. Tableau 5-7).

Dans le cas des PCB, les régressions obtenues pour le $\text{log } K_{BC}$ pour les 2 et 3 domaines de sorption sont proches des équations F, G et H. Ce constat peut également être fait dans le cas de la régression $\text{log } K_{Oil}$ - $\text{log } K_{ow}$ issue des données expérimentales qui est comprise entre les équations K et L. Ces résultats sont cohérents puisque nous avons obtenu de bonnes modélisations des K_d expérimentaux par les modèles mécanistiques de type 3 DS.

Malgré la bonne qualité de modélisation, la question de la pertinence de ce travail peut se poser. Comme indiqué précédemment, il existe déjà un grand nombre de corrélations entre le K_{ow} et les différentes phases de sorbant. Le fait de fournir de nouvelles régressions ne tendra certainement pas à

faciliter l'utilisation des modèles à deux ou trois domaines de sorption. Chaque opérateur devra choisir une équation parmi un ensemble et ne pourra certifier la justesse de son approche sauf s'il possède des valeurs expérimentales. De plus, ces nouvelles régressions établies par les ANOVA entre le $\log K_{BC}$ - $\log K_{OW}$ et le $\log K_{Oii}$ - $\log K_{OW}$ devront être testées sur un grand nombre de sédiments afin de les valider.

3.2.1.6.4. Synthèse

La modélisation du K_d des HAP et des PCB par les modèles à deux et trois domaines de sorption est prometteuse, particulièrement pour le cas des PCB. En effet, les modèles à trois domaines de sorption pour les sédiments présentant des teneurs en hydrocarbures élevées ont permis d'obtenir de très bons résultats pour la modélisation des K_d pour les cinq sédiments étudiés. Dans le cas des HAP, la qualité moyenne de la modélisation en considérant deux ou trois domaines de sorption est potentiellement liée à la non-prise en compte de l'origine des HAP. De plus, à partir des valeurs expérimentales, des ANOVA ont été effectuées et ont permis de fournir de nouvelles régressions de type $\log K_{BC}$ - $\log K_{OW}$ et $\log K_{Oii}$ - $\log K_{OW}$, qui restent comparables avec la littérature, principalement pour le cas des PCB. Ces nouvelles régressions devront être validées sur d'autres échantillons de sédiments fortement contaminés.

Malgré ces résultats prometteurs, le choix des corrélations pour les phases de sorbant et leur association semble être un travail délicat sans la connaissance des teneurs des sédiments en chaque phase. Outre la nécessité d'une caractérisation plus fine de la composition du sédiment, le nombre important de combinaisons entre les différentes corrélations de type $\log K_{ow}$ - $\log K_{sorbent}$ peut être un frein à l'utilisation des modèles plus complexes qui peuvent dans certains cas très nettement minorer ou majorer la sorption des COH sur les sédiments. L'utilisation de modèles de distribution inappropriés peut probablement donner lieu à des évaluations de risques et des stratégies de décontamination inexactes, et ainsi conduire à une perte de temps et d'argent. Cependant, principalement pour le cas des PCB, nous recommandons l'utilisation des méthodes 21 et 22 considérant trois domaines de sorption pour des sédiments fortement contaminés en COH, mais surtout en hydrocarbures. Cette étude a également mis en évidence la nécessité de préciser les limites d'utilisation des modèles. Pour ce type de modèle et la considération d'une troisième phase, il semble nécessaire d'orienter les travaux de recherche vers une meilleure définition de la CSPC.

Outre la complexité dans le choix des paramètres d'entrée, l'utilisation de ces modèles permet d'informer et de situer les contaminants sur les phases de sorbant dominantes. Ainsi, en utilisant la

relation suivante, il est possible de représenter la sorption effective des contaminants sur chacune des phases.

$$Q = C_{\text{eau}} * f_{\text{COA}} * K_{\text{CO}} + K_{\text{BC}} * f_{\text{BC}} * C_{\text{eau}}^n + K_{\text{oil}} * f_{\text{oil}} * C_{\text{eau}} \quad \text{Equation 5-41}$$

Les paramètres K_{CO} , K_{BC} et K_{oil} pour les HAP et les PCB sont ceux issus des meilleures modélisations, respectivement les méthodes 4 et 22. La Figure 5-35 présente la répartition en pourcentage des COH par congénères sur les différentes phases: MO amorphe (MOA), MO condensée (BC) et hydrocarbures vieillis, pour le sédiment de Marseille.

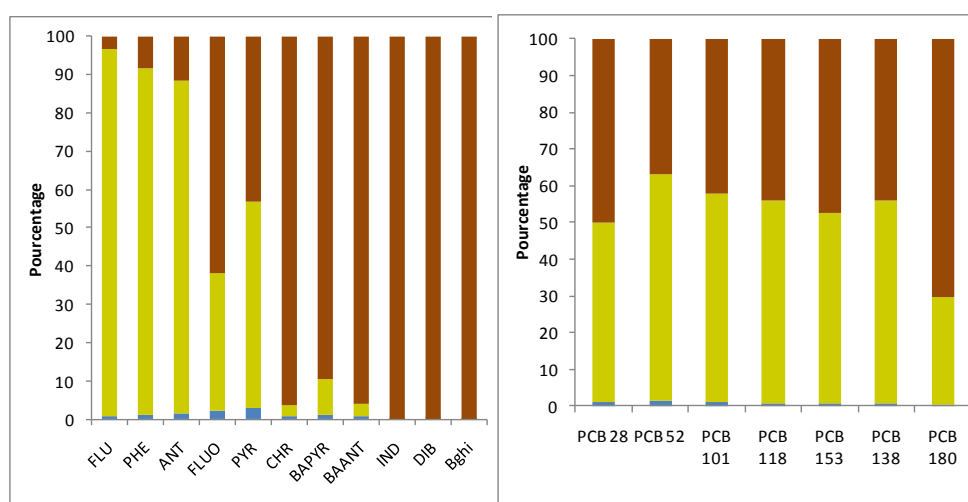


Figure 5-35 : Distribution des HAP et des PCB sur les différentes phases de sorbant : la MO Amorphe (■), les hydrocarbures vieillis (■) et le BC (■) pour le sédiment de Marseille.

La répartition des quantités en contaminants pour les HAP semble être influencée par le caractère hydrophobe des molécules. En effet, les composés avec un $\log K_{ow} < 4,54$ seraient à plus de 80 % sorbés sur les hydrocarbures (phase NAPL), les composés avec un $\log K_{ow}$ compris entre 4,54 et 5,22 seraient répartis entre le BC et les hydrocarbures, et les composés les plus hydrophobes seraient majoritairement sorbés sur le BC. Concernant les PCB, les congénères seraient répartis principalement entre la phase d'hydrocarbures (entre 30 et 60%) et la matière organique condensée (entre 35 et 70 %).

Les modèles mécanistiques, par connaissance des différentes phases de sorption, permettent d'améliorer la qualité de prédiction des K_d , historiquement basée sur le modèle de Karickhoff. Par ailleurs, les modèles empiriques, de qualité inférieure aux modèles mécanistiques, permettent

d'approcher de façon plus imprécise, mais simplifiée des valeurs moyennes de K_d , principalement par l'utilisation de la loi de Raoult pour les HAP et par le modèle pp-LFER pour les PCB, en considérant le goudron de houille comme phases de sorption.

3.2.2. Cas des sédiments maturés

Comme indiqué dans le Chapitre III, les essais sur sédiments maturés ont été réalisés sur les sédiments de Marseille, Lens et Evry au temps $t=540$ jours, après avoir été maintenu entre 40 et 60 % de la CR. Afin d'alléger ce document, les rendements et les cinétiques d'accumulation ne seront pas présentés, les résultats étant comparables à ceux obtenus sur les sédiments frais. La suite du document comparera les résultats obtenus entre les deux régimes de stockage.

3.2.2.1. Comparaison des constantes d'échanges (k_e)

Les constantes d'échange entre la suspension en sédiment et les membranes sont présentées dans la Figure 5-36. La colonne de gauche présente les résultats pour les HAP et la colonne de droite, les résultats pour les PCB.

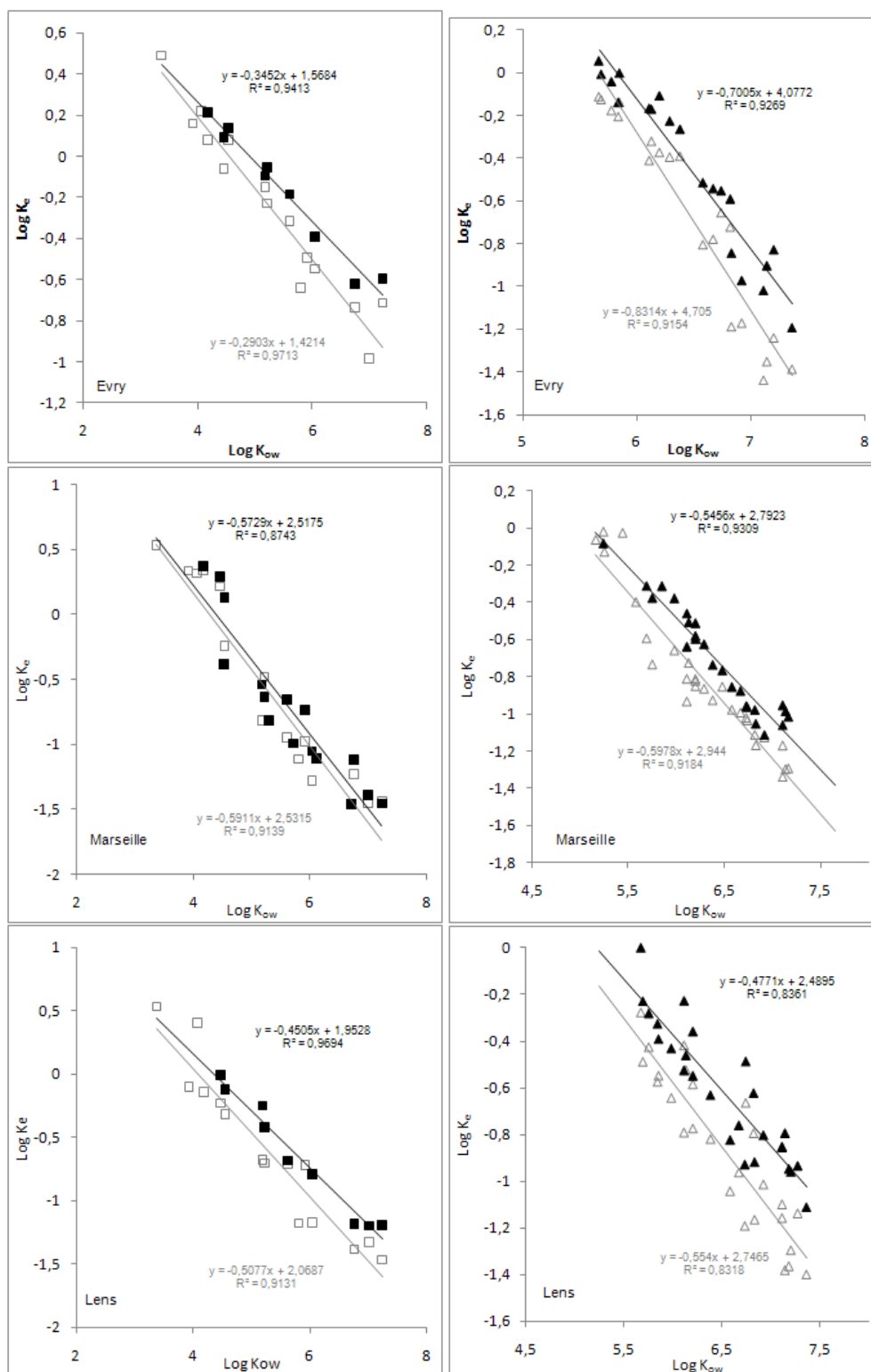


Figure 5-36 : Comparaisons des constantes d'échanges entre les essais réalisés sur les sédiments frais (évidé) et les sédiments maturés (noir) pour la détermination des coefficients de partage. Les Figures à gauche présentent les résultats pour les HAP et à droite pour les PCB.

Pour tous les essais, les constantes d'échanges (k_e) sont plus élevées pour les sédiments maturés que pour les sédiments frais. Les valeurs des k_e ont été augmentées en moyenne d'un facteur de 1,45, 1,5 et 1,69 pour les HAP et 1,70, 1,71 et 1,80 pour les PCB, respectivement pour Marseille, Evry et Lens. Deux types d'explications peuvent potentiellement expliquer les différences observées ; les conditions opératoires (Smedes *et al.*, 2013) et la composition de la phase aqueuse (Smith *et al.*, 2011).

Récemment, Smedes *et al.* (2013) ont évalué l'influence de la teneur en sédiments dans la suspension sur le taux d'absorption en faisant varier le rapport entre la quantité de sédiments secs et la quantité d'eau. Ces auteurs ont montré que la valeur du rapport massique $M_{\text{sed,sec}} / M_{\text{eau}} \text{ (g.g}^{-1}\text{)}$ n'influait pas la valeur de la concentration à l'équilibre, mais que, par contre, ce paramètre influait les valeurs des constantes d'échange. Ainsi, plus la teneur en sédiment de la suspension est importante, plus les constantes d'échange sont élevées. L'influence du ratio $M_{\text{sed,sec}} / M_{\text{eau}} \text{ (g.g}^{-1}\text{)}$ semblerait affecter plus significativement les constantes d'échange pour les composés les plus hydrophobes. Ce résultat pourrait être expliqué par le fait que l'agitation d'une suspension plus dense peut perturber la couche limite de l'eau de l'échantillonneur et diminuer la distance de diffusion, résultant en un transport plus rapide des composés du sédiment à l'échantillonneur. En d'autres termes, plus la teneur en sédiment de la suspension est élevée, plus les temps de contact entre la membrane et les particules du sédiment sont importants, favorisant une augmentation des cinétiques de sorption et de désorption (cas des PRC). Ces observations suggèrent que l'exposition par contact direct pourrait être une importante voie d'accumulation des composés organiques les plus hydrophobes, mais également que l'eau constitue une barrière de diffusion efficace (Ter Laak *et al.*, 2009a et b). Smedes *et al.* (2012) ont également testé l'influence du rapport massique sédiments/échantillonneur sur les taux d'échanges. Les résultats ont montré que plus le rapport est élevé, plus les k_e sont grands. Par exemple pour une quantité de sédiments constante, une diminution de la masse de la membrane tendrait à augmenter les cinétiques d'échanges entre le sédiment et la membrane.

Les conditions opératoires pourraient ainsi affecter les cinétiques d'adsorption des composés sur la membrane. Le Tableau 5-18 présente les valeurs des modalités opératoires pour les sédiments frais et maturés.

Tableau 5-18 : Comparaison des conditions opératoires entre les essais réalisés sur les sédiments frais et les sédiments maturés pour la détermination des coefficients de partage.

	Marseille		Lens		Evry	
Paramètres	Frais	Maturé	Frais	Maturé	Frais	Maturé
Suspension en sédiment ($\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$)	0,41	0,44	0,4	0,44	0,43	0,46
Ratio Sédiment/Echantillonneur ($\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$)	1541	1524	1291	1211	2036	1827
Carbone organique dissous ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)	$19,6 \pm 3,9$	$121,6 \pm 9,6$	$69,3 \pm 6,5$	$85,3 \pm 9,9$	$40,2 \pm 7,4$	$135,6 \pm 13,4$

La légère augmentation de la teneur en sédiment de la suspension pour les sédiments maturés pourrait potentiellement expliquer l'augmentation des cinétiques d'échanges. En contrepartie, la diminution du ratio sédiment/échantillonneur pour Evry tendrait à diminuer la valeur des k_e pour les sédiments maturés. Il est difficile à ce niveau de pondérer l'influence des deux paramètres sur l'évolution du k_e .

Bien que les conditions opératoires aient potentiellement contribué aux variations constatées, la nature et la composition de l'eau interstitielle peuvent également affecter les cinétiques d'échanges entre la membrane et le sédiment.

Les phases dites mobiles (« colloïde-like ») peuvent contribuer aux processus d'échange entre les phases solides et la phase aqueuse en améliorant ou facilitant la diffusion des contaminants. L'amélioration du transfert de masse diffus serait fonction de la concentration et des types de la phase « colloïde-like » (Bayen *et al.*, 2009). Plusieurs types de « colloïde-like » peuvent affecter les taux de diffusion tels que des nanoparticules (Benhabib *et al.*, 2006), des protéines (Kramer *et al.*, 2007), des tensioactifs (Bayen *et al.*, 2009), des polymères comme l'hydroxypropyl- β -cyclodextrine (Bayen *et al.*, 2009) et le carbone organique dissout (Ter Laak *et al.*, 2009a et b ; Kopinke *et al.*, 2011 ; Smith *et al.*, 2011).

Seule l'analyse du carbone organique dissout (COD) a été réalisée (Tableau 5-18). Les observations tendent à aller dans le sens de la littérature, la concentration en COD dans l'eau interstitielle étant plus élevée dans les sédiments maturés que dans les sédiments frais. Les concentrations en COD étaient 6,2, 3,4, et 1,2 fois plus élevées, respectivement pour Marseille, Evry et Lens. L'augmentation de la concentration en COD peut être liée à la décomposition des organismes morts et/ou à l'oxydation de la

matière organique (Lors *et al.*, 2004 ; Achard, 2013). Une augmentation de la concentration en COD après oxydation des matériaux sédimentaires a été observée précédemment (Schaumann *et al.*, 2000 ; Lors *et al.*, 2004 ; Achard, 2013). Egalement, l'élévation du potentiel redox (cf. Tableau 5-19), de l'état anoxique à l'état suboxique des sédiments, pourrait induire la formation de nouvelles phases qui pourraient ensuite être solubilisées (Lions, 2004). L'oxydation des sédiments peut provoquer la solubilisation de certaines phases initialement stables comme les sulfures et la formation de nouvelles phases secondaires plus facilement solubles (oxyhydroxides) combinées avec la matière organique.

Par ailleurs, l'augmentation du transfert de masse a été généralement observée pour les composés les plus hydrophobes avec une augmentation du COD en particulier lorsque la solution aqueuse était riche en acides humiques (Johanson et Arny, 1995 ; Mayer *et al.*, 2005 ; Mayer *et al.*, 2007).

Cependant, il est difficile de discriminer l'un des paramètres de forçage pour expliquer les différentes cinétiques d'accumulation observées pour les HAP et les PCB.

3.2.2.2. Comparaison des K_d

La détermination des K_d pour les sédiments maturés a été réalisée de façon identique aux K_d des sédiments frais. Après validation des données selon les règles d'acceptation et de rejet des valeurs (cf. § 3.2.1.2), les K_d obtenus pour les sédiments maturés ont été comparés aux valeurs des K_d pour les sédiments frais. La comparaison des K_d a été réalisée statistiquement. Les incertitudes liées à la membrane sont considérées comme un biais. Ainsi, pour les essais de comparaison des K_d , nous n'avons pas considéré l'erreur liée au choix des $K_{LDPE, eau}$ dans les calculs d'incertitudes. L'incertitude a été calculée à partir du modèle de propagation des erreurs en considérant l'erreur sur la concentration dans la membrane et sur la concentration dans le sédiment. L'incertitude a donc été calculée pour chacun des sédiments et pour chaque composé (HAP et PCB).

Les Figures 5-37 et 5-38 présentent les résultats obtenus pour le sédiment de Marseille, respectivement pour les HAP et les PCB.

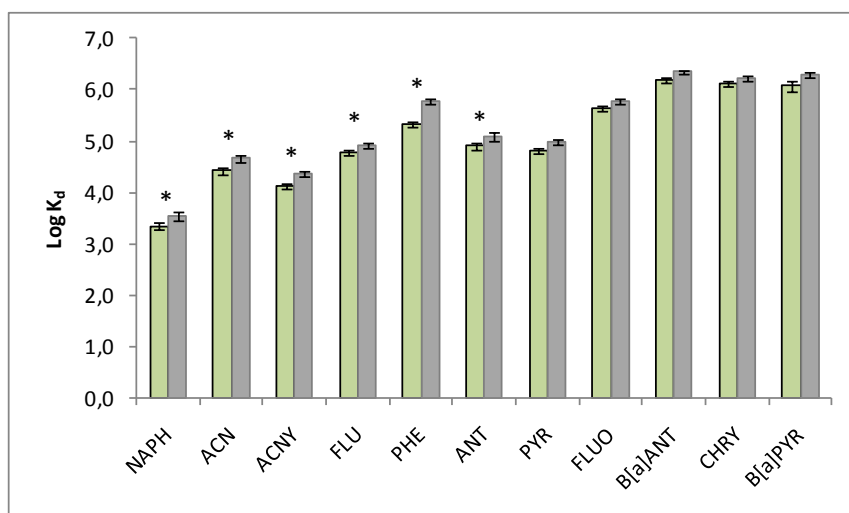


Figure 5-37 : Comparaison des $\text{Log } K_d$ entre les sédiments frais (vert) et les sédiments maturés (gris) pour les HAP (sédiment de Marseille). Une différence significative entre les $\text{Log } K_d$ est désignée par le symbole * ($\alpha=0,05$).

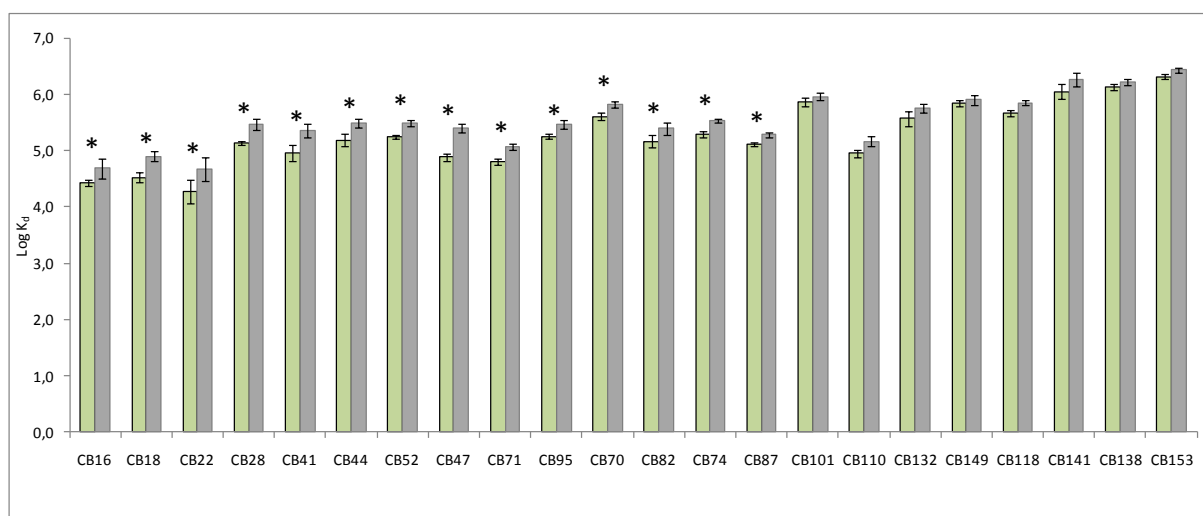


Figure 5-38 : Comparaison des $\text{Log } K_d$ entre les sédiments frais (vert) et les sédiments maturés (gris) pour les PCB (sédiment de Marseille). Une différence significative entre les $\text{Log } K_d$ est désignée par le symbole * ($\alpha=0,05$).

Les différences observées sont toujours orientées dans la même direction. Une augmentation du $\log K_d$ a été observée pour tous les composés étudiés pour les trois sédiments maturés. La différence est significative pour les HAP avec des $\log K_{ow} < 5,18$ et les PCB avec des $\log K_{ow} < 6,48$ dans le cas du

sédiment de Marseille. Des résultats comparables ont été observés pour les sédiments de Lens et d'Evry.

On définit par R le ratio entre les coefficients de partage des sédiments maturés et frais. Le rapport R oscille entre 1,009 (Lens) et 1,11 (Evry) pour les HAP et de 1,002 (Marseille) à 1,066 (Evry) pour les PCB. L'évolution du rapport R a été tracée en fonction du Log K_{ow} pour les HAP et pour les PCB (Figure 5-39).

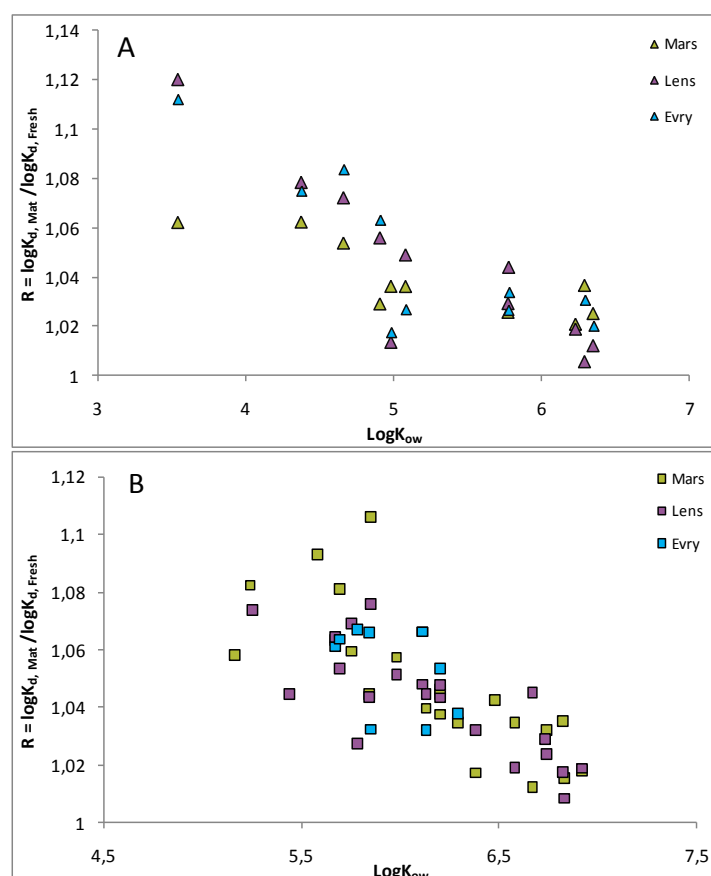


Figure 5-39 : Ratios entre les Log K_d des sédiments maturés et frais pour les HAP (A) et les PCB (B) en fonction du Log K_{ow} .

Les composés les moins hydrophobes présentent les rapports R les plus élevés. En d'autres termes, une plus grande diminution de la concentration en COH dans l'eau interstitielle a été observée pour les composés de faibles poids moléculaires pour les sédiments maturés. Pour les HAP, la maturation a réduit la concentration dans l'eau interstitielle (C_{eau}) de 1,12 à 2,45 fois, de 1,19 à 2,6 fois et de 1,31 à 2,08 fois pour les sédiments, respectivement, d'Evry, de Lens et de Marseille. Le naphthalène, initialement, représentait 61, 40 et 64 % de la concentration totale des HAP dissous, respectivement

pour les sédiments d'Evry, de Lens et de Marseille ; après 1,5 ans de maturation, le naphthalène représentait 53, 31 et 51 % des concentrations totales des HAP dissous. Concernant les PCB, bien que moins abondants dans les sédiments, ceux présentant 3 et 4 chlores étaient responsables de plus de 60 % de la concentration totale en PCB dissous pour les sédiments frais. Cependant, après la maturation, ils représentent moins de 50 % des PCB totaux dissous exceptés pour le sédiment de Marseille.

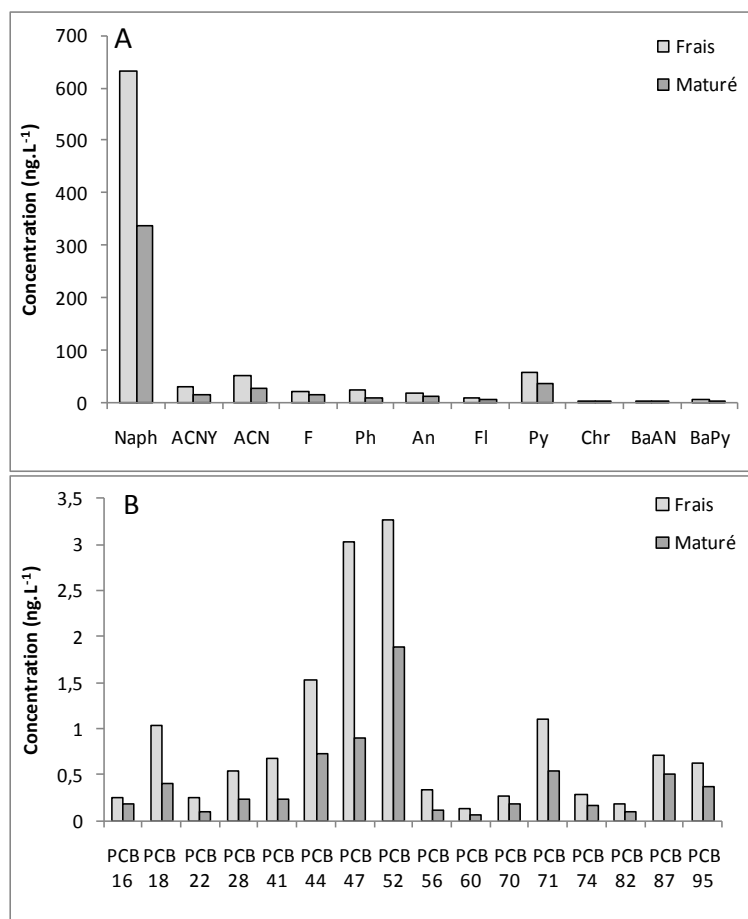


Figure 5-40 : Evolution des C_{eau} en HAP (A) et en PCB (B) entre les sédiments frais et maturés pour le sédiment de Marseille.

Ces résultats semblent indiquer la présence d'un phénomène de séquestration accentué pour les composés les moins hydrophobes. D'un point de vue mécanistique, une augmentation du coefficient de partage après maturation peut être la résultante de plusieurs phénomènes physico-chimiques : adsorption accrue sur les différents types de matières organiques présents dans le sédiment (caoutchouteuse ou vitreuse), sur les surfaces minérales, diffusion dans un milieu microporeux et

encapsulation par la matière organique. L'ensemble de ces mécanismes est regroupé sous le terme de vieillissement.

Lu *et al.* (2004) ont montré que la présence de matière organique vitreuse (cf. Chapitre I) pouvait être responsable d'une diminution de la (bio)disponibilité des contaminants au cours du temps. L'état vitreux de certains types de matière organique répond à la présence de sorbés par dilatation des pores et création de nouvelles cavités. La matière organique naturelle ou thermiquement altérée serait ainsi responsable des isothermes non linéaires qui augmenteraient avec le temps de contact sorbant-sorbé. Le vieillissement est généralement associé à une diffusion en continu et la rétention des COH dans des zones reculées et inaccessibles (pour les microorganismes) au sein des matrices sols et sédiments. Cependant, la diffusion dans la matière organique vitreuse ou dans les régions hydrophobes microporeuses nécessite un temps prolongé (Luthy *et al.*, 1997).

La maturation réalisée sur 540 jours pourrait être insuffisante pour observer le phénomène de vieillissement pour des sédiments historiquement contaminés. Il est ainsi possible de supposer que la baisse de la (bio)disponibilité est potentiellement liée à d'autres mécanismes : formation de néominéraux, séchage, maturation/vieillissement des hydrocarbures

3.2.2.2.1. Formation de néominéraux

La diffusion de l'oxygène est favorisée par une faible teneur en eau dans les sédiments ce qui entraîne la formation d'oxyhydroxydes. Les premiers minéraux formés dans les sédiments déposés sont amorphes comme la ferrihydrite, et peuvent évoluer en goethite, en lepidocrocite ou en hématite, cette forme étant favorisée par un temps plus long (Achard, 2013). Bien que la sorption des COH dans les sols et les sédiments soit principalement contrôlée par la matière organique (Luthy *et al.*, 1997 ; Northcott et Jones, 2001 ; Scharwenbach *et al.*, 2003 ; Tunega *et al.*, 2009), au cours de la maturation, une oxydation du matériel pourrait encapsuler et créer de nouveaux sites de sorption pour les COH, en particulier pour les molécules planaires (Tunega *et al.*, 2009). Les HAP peuvent être adsorbés à la surface de la goethite. Dans l'ordre croissant, Tunega *et al.* (2009) ont observé une plus forte affinité de l'anthracène, du naphthalène, du phénanthrène et du pyrène pour la surface de la goethite. La différence a été expliquée par la configuration spécifique des groupes hydroxyles de surface de la goethite et par la taille et la forme (linéaire ou non linéaire) des composés étudiés. Plusieurs modèles sont proposés pour décrire les forces motrices de sorption des COH par des surfaces minérales (Schwarzenbach *et al.*, 2003 ; Zhu *et al.*, 2004). L'importance relative des différents mécanismes

dépend des propriétés physico- chimiques du système sorbé-sorbant, et en particulier de la nature des cations échangeables (Zhu *et al.*, 2004).

Tableau 5-19 : Evolution des constantes physiques entre les essais réalisés sur les sédiments frais et les sédiments maturés pour la détermination des coefficients de partage.

	Marseille		Lens		Evry	
	Frais	Maturé	Frais	Maturé	Frais	Maturé
pH	7,72	7,28	7,76	7,07	7,72	7,34
Eh (mV)	-180,23	155	-166,25	154	-156,23	141
pE	3,10	2,66	2,86	2,65	2,69	2,42

Le potentiel redox (Eh) est en partie commandé par le degré d'aération et la capacité de drainage des matériaux. Le potentiel Eh varie de -180 à +155 mV pour le sédiment de Marseille. Les sédiments subissent une oxydation progressive. Mis à part le potentiel redox (mesure directe), le ratio inférieur pristane/phytane pour les sédiments maturés indique un environnement oxydant (Wang *et al.*, 2011), présenté par le Tableau 3-10 du Chapitre III. Toutefois, selon le schéma pE-pH de Sposito (2008), les trois sédiments seraient classés comme sub-oxyde. Ce domaine d'oxydation ne serait pas suffisant pour former des oxydes, mais potentiellement des oxyhydroxydes qui pourraient être en partie responsables d'une diminution de la disponibilité des COH.

3.2.2.2.2. Effet du séchage

Les sédiments ont été maintenus entre 40 et 60 % de leur capacité de rétention (CR). La teneur en eau a été contrôlée et les variations sont présentées dans le Chapitre III. Au vu des fluctuations de la teneur en eau des sédiments, les conditions de maturation peuvent être comparées à des cycles de séchage et d'humectage. L'humidification et la déshydratation des sédiments correspondent à l'augmentation et à la diminution de la pression hydraulique. La fluctuation de la pression hydraulique peut être considérée comme une contrainte mécanique à laquelle réagissent les phases minérales et organiques avec une diminution et augmentation du volume et un réarrangement structural. Le gonflement de la MO après séchage peut être considéré comme un processus de relaxation de la matrice (Borisover *et al.*, 2001) et l'eau semble agir comme un agent de gonflement / plastifiant (Schaumann et Leboeuf, 2005). Kottler *et al.* (2001) ont émis l'hypothèse que la contraction et l'expansion de la matière

organique induite par le séchage et la reprise d'humidité peuvent faciliter la mobilité des HAP dans la matière organique et ainsi la séquestration. Dans la même idée, Lennartz et Louchard (2007) a observé que la quantité de pesticides sorbés devient moins facilement désorbable après chaque opération de séchage pour les échantillons de sol. Dans des conditions de séchage, la déshydratation peut altérer la structure tridimensionnelle (3D) des sols et des sédiments ; ainsi les sédiments séchés peuvent se comporter différemment par rapport à des sédiments qui n'ont jamais été séchés. Par exemple, des sols sont devenus imperméables (ou hydrophobiques) à la suite de séchage (Doerr *et al.*, 2000). Liu *et al.* (2006) ont montré que les sédiments après des cycles de séchages et d'humectages perdaient près de 50 % de leur capacité d'échange cationique et 50 % de leur capacité de rétention d'eau, mettant en évidence une augmentation de leur hydrophobicité. L'alternance des conditions de séchage et d'humidification peut modifier la MO, et ainsi affecter fortement la désorption des composés organiques (Borisover *et al.*, 2001). Dans le cas de notre étude, ces phénomènes n'ont pu être vérifiés.

3.2.2.2.3. Maturation/Vieillessement des hydrocarbures.

Dans le terme « vieillissement » (« weathering ») sont regroupés des processus biologiques, chimiques et physiques qui vont affecter la nature et la qualité de la fraction hydrocarbure dans le sédiment (Loehr *et al.*, 2001). En règle générale, un sédiment contaminé par des hydrocarbures et vieilli présente essentiellement des hydrocarbures de poids moléculaire élevé (supérieur au composé C_{25}). En revanche, un sédiment récemment contaminé par le pétrole contient une plus grande quantité de composés saturés et aliphatiques, qui sont les plus susceptibles d'être dégradés. L'analyse chromatographique des hydrocarbures aliphatiques dans tous les sédiments a révélé un état avancé de dégradation des hydrocarbures avec la présence de mélanges complexes non résolus (UCM) (Wang *et al.*, 2011).

Par ailleurs, au-dessus d'une concentration critique (CSPC) définie précédemment, les hydrocarbures commencent à former une phase séparée, généralement reprise sous le nom de NAPL. Les hydrocarbures se comportent alors comme une phase de sorbant supplémentaire, contribuant ainsi à l'augmentation de la capacité de sorption globale des sédiments. Malgré des valeurs de CSPC inférieures à celles proposées par Jonker *et al.* (2003), la présence d'hydrocarbures semble affecter significativement la sorption des COH. L'influence des hydrocarbures semble être plus importante pour les PCB que pour les HAP. Un vieillissement ou une maturation de la fraction « huileuse » va se traduire par une augmentation de la capacité de sorption des hydrocarbures. Selon plusieurs auteurs, l'augmentation de la capacité de sorption par vieillissement des hydrocarbures est plus prononcée pour les HAP et les PCB les moins hydrophobes (Jonker *et al.*, 2003 ; Jonker et Barendgerd, 2006). Le

fractionnement des hydrocarbures sur colonne de silice et d'alumine a montré une augmentation de l'aire des UCM et une diminution du rapport WI (« Weathering Index ») pour les cinq sédiments, ce qui conduit à conclure à un léger vieillissement des hydrocarbures après un an et demi de maturation (Chapitre III). Comme indiqué ci-dessus, un vieillissement de la fraction d'hydrocarbures entraîne une augmentation des coefficients de partage K_{oil} principalement pour les molécules les moins polaires (Jonker *et al.*, 2003 ; Jonker et Barendgerd, 2006). Dans le cas de notre étude, l'augmentation de la capacité de sorption est plus importante pour les composés les moins hydrophobes. Les tendances observées semblent être en accord avec le vieillissement des hydrocarbures.

3.2.2.3. Synthèse

Une légère augmentation des K_d a été observée pour l'ensemble des sédiments étudiés ce qui met en évidence une réduction de la (bio)disponibilité des contaminants après un dépôt à terre. La maturation des sédiments a principalement influencé le devenir des composés les moins hydrophobes pour les HAP et les PCB. Il est difficile de statuer sur les facteurs dominants dans l'augmentation de la sorption des COH pour des sédiments aérés. Cependant, malgré la faible compréhension des mécanismes qui entrent en jeu, l'étude bibliographique met en évidence plusieurs mécanismes qui vont vers une augmentation de la sorption des COH pour des conditions de stockage à terre (diminution de la teneur en eau, changement des conditions redox). Que ce soit le phénomène d'ageing (pour des temps considérables), l'évolution de la structure de la matière organique (changement rapide et potentiellement irréversible), la formation d'oxyhydroxydes ou l'augmentation de la maturité des hydrocarbures, tous ces phénomènes convergent vers une réduction de la disponibilité des contaminants.

En terme de gestion des sédiments contaminés, il est totalement possible d'envisager une gestion de courte durée à terre, par retournement afin d'aérer et de déshydrater le sédiment afin (i) de réduire les volumes à transporter, mais également (ii) de diminuer l'émission des contaminants organiques hydrophobes, ce qui pourrait conduire à une plus probable valorisation. Cependant, l'aération et le séchage apparaissant bénéfiques pour une famille de contaminants peuvent être négatifs pour une autre. En effet, dans le cas d'une pollution métallique, le séchage pourra entraîner une élévation de l'émission des éléments suivants : Ba, Ca, Cd, Mg et Mo (Achard, 2013).

De plus, à ce jour aucune méthode n'a été définie pour évaluer la phrase de risque H15, qui doit définir l'évolution du risque à long terme du déchet considéré. L'étude présente apporte quelques éléments de réponses en termes de méthodologie, mais également pour des déchets comparables aux sédiments

dans le cadre d'une contamination par des contaminants organiques. Si la question posée est «Comment évolue le risque pour un stockage à terre de sédiments dragués contaminés en COH ? », la réponse dans ce cas est que le temps joue à la faveur d'une réduction du risque, de manière plus importante si les sédiments ont été initialement déshydratés.

3.3. Exemple d'utilisation des K_d pour la valorisation des sédiments contaminés pour un scénario de stockage à terre

Il est possible d'utiliser les sédiments dragués, non dangereux, dans plusieurs projets de valorisation (cf. Chapitre I). Dans le cadre d'une valorisation de matériaux dits alternatifs, comme les sédiments de dragage, la compatibilité des matériaux avec l'usage choisi doit être vérifiée. La validation de l'utilisation de matériaux contaminés pour ledit usage peut-être validée par une évaluation des risques où (1) l'écosystème de manière général est considéré comme la cible et (2) l'homme est considéré comme la cible.

3.3.1. Principe

Avant d'aborder les deux méthodologies, il convient au préalable de définir les notions de risque d'une part, et d'évaluation des risques d'autre part. Selon Rivière (1998), « le *Risque* est la probabilité d'apparition d'effets toxiques après exposition des organismes à un objet dangereux ». Il précise par ailleurs que « l'*Evaluation du Risque* est fondée sur la distinction fondamentale entre *danger* et *risque* », et cite également la définition de Suter *et al.* (1993) : « l'évaluation des risques est l'opération qui assigne des niveaux et des probabilités aux effets négatifs des activités humaines et des catastrophes naturelles ».

Nous voyons donc apparaître plus ou moins explicitement, à partir de ces définitions, les concepts fondamentaux de danger, d'exposition aux dangers, d'effets sur les organismes ou les écosystèmes, et enfin le concept de risque, qui décline l'intégration de l'exposition et des effets.

Schématiquement, l'étude du risque est basée sur trois phases principales :

- La formulation du problème : analyse des données existantes et formulations des hypothèses qui vont servir de base à l'évaluation (identification des écosystèmes, des facteurs de stress, des échelles spatiales et temporelles des phénomènes, des approches utilisées...);

- L'analyse : cette phase vise à acquérir les données nécessaires à la caractérisation de l'exposition du récepteur au(x) facteur(s) de stress d'une part et des effets d'autre part ;
- La caractérisation du risque : exploitation des données des phases précédentes pour exprimer le risque de manière qualitative (risque ou non), semi-quantitative (faible, moyen, élevé) ou probabiliste (%) et évaluer le niveau d'incertitude associé.

De façon générale, l'évaluation des risques permet de structurer les connaissances et les incertitudes dans le but de présenter, de manière explicite aux différentes parties, les éléments sur lesquels la prise de décision pourra s'appuyer. A ce titre, elle doit respecter les quatre grands principes suivants (Heuzé, 2002) :

- Le principe de la prudence scientifique ;
- Le principe de proportionnalité, présent dans la circulaire du 3 décembre 1993 relative aux sites pollués ;
- Le principe de spécificité, présent également dans la circulaire citée ci-dessus ;
- Le principe de transparence.

Le présent document n'a pas objet à réaliser une évaluation des risques détaillée, mais il semble important de présenter le possible usage des valeurs obtenues dans un cadre opérationnel. Ainsi les concentrations en contaminants dissous dans les eaux interstitielles pourraient être utilisées pour l'évaluation du risque pour les écosystèmes. En effet, le risque écologique est basé sur une comparaison de la PEC (Predicted Environmental Concentration), valeur mesurée ou estimée, à la PNEC³⁰ (Predicted Non Effect Concentration), valeur issue d'essais de toxicité sur différentes espèces. Il est couramment admis que la fraction en contaminant dissous libre est plus disponible et donc plus susceptible d'exercer une action toxique sur un organisme (Luthy *et al.*, 2003). Il en résulte que l'utilisation des concentrations en contaminants dissous libre au lieu de la concentration totale dans les eaux interstitielles permet d'améliorer la qualité de l'évaluation des risques (Harmsen, 2007).

Dans ce cadre-là, les concentrations en COH dissous libre dans l'eau interstitielle peuvent être utilisées pour évaluer le risque écologique pour le milieu d'implantation des sédiments.

³⁰ PEC et PNEC sont des terminologies utilisées initialement pour l'évaluation des risques des substances chimiques dans un cadre réglementaire (TGD, 2003).

3.3.2. Evaluation des risques

Le risque peut être caractérisé par un « indice de risque » établissant le rapport entre une valeur de caractérisation de l'exposition et une valeur d'absence d'effet.

L'approche européenne, décrite dans le Technical Guidance Document (TGD, 2003), exprime l'indice de risque par la méthode dite « du quotient », se traduisant par le calcul du rapport $IR = PEC/PNEC$. Ainsi, le risque est considéré comme acceptable si ce rapport est inférieur ou égal à 1, et inacceptable si ce rapport est supérieur à 1. La pertinence de cette valeur pivot de 1 sera d'autant plus forte que les valeurs de PEC et de PNEC seront elles-mêmes pertinentes. Il convient également de prendre en compte les sensibilités particulières des écosystèmes concernés, la présence d'une espèce ou d'une zone protégée pouvant conduire à plus de prudence lors de la considération de l'indice de risque. Le cas échéant, un suivi écologique pourra être proposé.

En accord avec Deener (2000), Donguy et Perrodin (2006) ont proposé une interprétation plus nuancée de ce rapport, comme illustré dans le Tableau 5-20 :

Tableau 5-20 : Interprétation du résultat IR de la méthode du quotient.

Valeur de R	Interprétation
$IR \gg 2$	Risque significatif
IR proche de 1	Affiner l'évaluation
$IR < 0,5$	Risque acceptable

3.3.2.1. Définition d'un scénario de valorisation

Afin de positionner l'étude, il est possible d'envisager une valorisation des sédiments contaminés pour un aménagement paysager ou dans le cadre d'un comblement de terrain avec la présence d'un cours d'eau à 1 mètre du site de stockage (cas défavorable).

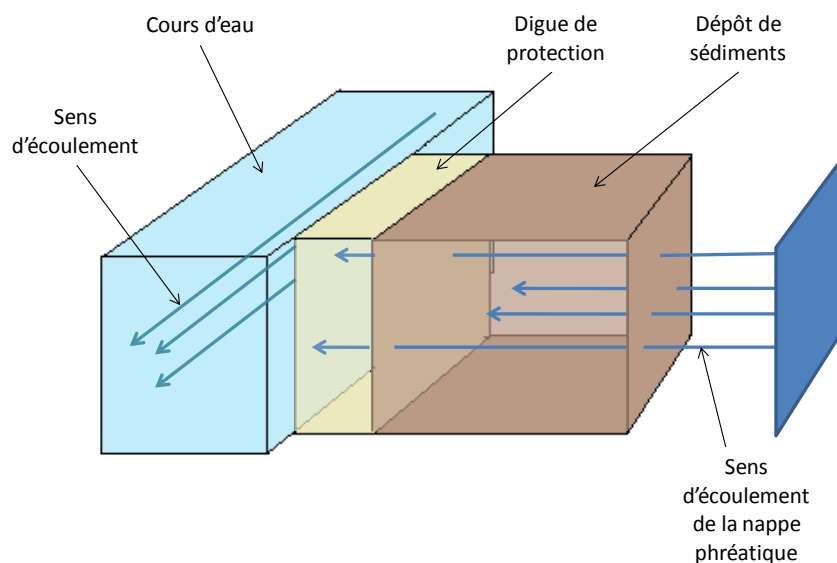


Figure 5-41 : Schéma conceptuel d'un scénario de stockage de sédiments dragués contaminés à proximité d'un cours d'eau pour une évaluation des risques écologiques.

Les données relatives au scénario de valorisation sont présentées ci-après.

Caractéristiques du site :

Dimensions du dépôt de sédiments :

- 2 m de hauteur ;
- 2 500 m² de surface ;
- 5 000 m³ de volume.

Données sur la nappe phréatique :

- Vitesse d'écoulement de la nappe : 1,5 m.jour⁻¹ soit 548 m.an⁻¹ ;
- Coefficient de porosité : 30 %.

Débit du cours d'eau situé à proximité : 1 m³.s⁻¹, soit 315.10⁵ m³.an⁻¹.

Les précipitations ne sont pas considérées dans cette approche. Sur la base des caractéristiques du scénario, nous obtenons par calcul simplifié mais majorant :

- Le débit de ruissellement latéral du percolat :

$$D_{\text{rui}} = 548 \text{ m.an}^{-1} \times 500 \text{ m}^2 \times 0,3 = 54,7.10^3 \text{ m}^3.\text{an}^{-1}$$

- Le quotient de dilution du percolat dans le cours d'eau (D_{riv} / D_{rui} avec D_{riv} le débit de la rivière) :

Coefficient de dilution = $315.10^5 / 54,7.10^3 = 576$ soit 17 % de percolat dans le cours d'eau. Le coefficient de dilution permet de calculer la $PEC_{rivière}$ à partir des concentrations dans l'eau interstitielle déterminées par LDPE.

3.3.2.2. Résultats de l'étude des risques liée

Les valeurs à considérer sont des PNEC aquatiques. Le Tableau 5-21 présente le résultat des calculs du risque pour les cinq sédiments étudiés.

Tableau 5-21 : Calcul de l'indice de risque par comparaison des valeurs de concentrations dans l'eau interstitielle aux PNEC des HAP.

	Concentration dans l'eau interstitielle - selon la méthode LDPE ($\mu\text{g.L}^{-1}$)					PNEC eau ($\mu\text{g.L}^{-1}$)	Indice de Risque (IR)				
	Marseille	Dunkerque	Lens	NB	Evry		Marseille	Dunkerque	Lens	NB	Evry
Naph	7,1E-04	6,8E-04	1,1E-03	9,7E-04	5,7E-04	12	6,0E-05	5,7E-05	8,9E-05	8,1E-05	4,8E-05
ACN	5,9E-05	6,0E-05	4,4E-04	1,1E-04	9,9E-05	3,7	1,6E-05	1,6E-05	1,2E-04	3,1E-05	2,7E-05
F	2,6E-05	2,6E-05	2,2E-04	2,9E-05	5,3E-05	0,25	1,1E-04	1,0E-04	8,7E-04	1,2E-04	2,1E-04
Ph	3,1E-05	1,3E-05	3,8E-04	2,8E-05	6,6E-05	1,34	2,3E-05	9,4E-06	2,9E-04	2,1E-05	4,9E-05
An	3,0E-05	2,6E-05	1,3E-04	2,7E-05	3,8E-05	0,063	4,7E-04	4,1E-04	2,0E-03	4,4E-04	6,1E-04
Fl	2,3E-05	1,8E-05	1,3E-04	3,8E-05	7,0E-06	0,12	1,9E-04	1,5E-04	1,1E-03	3,2E-04	5,8E-05
Py	1,6E-04	5,4E-05	9,9E-05	3,9E-05	1,4E-05	0,012	1,4E-02	4,5E-03	8,3E-03	3,2E-03	1,2E-03
BaAN	3,5E-06	8,6E-06	2,7E-05	5,7E-06	1,2E-05	0,25	1,4E-05	3,4E-05	1,1E-04	2,3E-05	4,7E-05
BaPy	6,8E-06	7,2E-07	3,3E-06	2,7E-07	3,3E-07	0,05	1,4E-04	1,4E-05	6,5E-05	5,3E-06	6,7E-06
lpy	2,6E-07	8,7E-08	4,8E-07	6,9E-08	3,8E-08	0,003	8,8E-05	2,9E-05	1,6E-04	2,3E-05	1,3E-05
Bpér	5,4E-07	6,7E-08	6,3E-07	4,5E-08	1,1E-07	0,0016	3,4E-04	4,2E-05	3,9E-04	2,8E-05	7,2E-05

Pour l'ensemble des sédiments, leur utilisation pour un scénario de valorisation très pénalisant ne présente pas de risque significatif pour le milieu aquatique. Il en résulte qu'il serait nécessaire de déterminer l'ensemble des PNEC pour les PCB et les HAP manquants (TGD, 2003 ; Perrodin *et al.*, 2012).

Cette étude simplifiée avait pour objectif de présenter l'utilisation des valeurs obtenues par les échantillonneurs passifs dans le cadre d'une valorisation de sédiments contaminés dragués. Il est important de rappeler que la détermination de la fraction dissoute dans les eaux interstitielles ne prend pas en considération la fraction assimilable par les organismes fouisseurs.

Conclusion

Afin de mieux appréhender les interactions entre les contaminants organiques hydrophobes et le matériel sédimentaire, nous avons entrepris d'évaluer la (bio)disponibilité des COH. L'affinité des contaminants avec la phase sédimentaire peut être approchée par la détermination des coefficients de partage. La détermination de ces coefficients requiert la connaissance de la concentration en contaminants sur la phase solide, mais également dans la phase dissoute. En vue des contraintes liées à la détermination de la concentration en contaminant dissous (concentration faible, association des contaminants aux colloïdes et à la matière organique dissoute), les essais ont été réalisés en utilisant des échantillonneurs passifs de type membranes LDPE. Ces membranes principalement utilisées dans le monitoring des eaux de surface, ont également fait leur preuve dans la détermination des contaminants dissous libres dans les sédiments. Les teneurs en C_{eau} varient du $ng.L^{-1}$ au $pg.L^{-1}$ suivant les familles de contaminant et les sédiments étudiés. Par ailleurs, afin d'approcher au mieux les quantités dissoutes en COH, cette technique doit être assujettie par un contrôle qualité. Ainsi, l'appauvrissement des sédiments a été évalué selon la réponse de composés préalablement dopés sur les membranes (PRC).

Par ailleurs, il a été mis en évidence une diminution de la (bio)disponibilité des COH pour des sédiments dragués vieilliss en condition oxydante, principalement pour les composés les moins hydrophobes. Il est cependant difficile de statuer sur les mécanismes mis en jeu pour expliquer l'augmentation de la sorption. La différence constatée entre les sédiments frais et vieilliss en condition oxydante est potentiellement liée à la formation d'oxyhydroxydes, à l'évolution de la structure de la matière organique ou l'augmentation de la maturité des hydrocarbures.

Les résultats obtenus (K_d) ont été comparés à plusieurs modèles mécanistiques et empiriques. Les résultats de cette étude ont montré qu'il était possible de modéliser très convenablement les coefficients de partage des PCB par un modèle à trois domaines de sorption (MOA, BC, Oil). Cependant, l'utilisation en routine de ces modèles nécessite des études complémentaires afin de définir les limites d'applicabilité. Pour les HAP, les meilleurs résultats ont été obtenus par la loi de Raoult (modèle empirique), mais également par le modèle à trois domaines de sorption pour une gamme restreinte de contaminants ($\log K_{ow} > 4,6$). La prise en compte de l'origine de la contamination pourrait améliorer potentiellement la qualité des modélisations. Cependant, bien que l'analyse semble prévaloir sur la modélisation, les résultats de cette étude ont pu mettre en évidence la distribution des

contaminants sur les principales phases de sorption. Les HAP les moins hydrophobes ($\log K_{ow} < 4,54$) seraient à plus de 80 % sorbés sur les hydrocarbures tandis que les composés avec un $\log K_{ow}$ compris entre 4,54 et 5,22 seraient répartis entre le BC et les hydrocarbures, et les composés les plus hydrophobes seraient majoritairement sorbés sur le BC. Par comparaison aux HAP, la distribution des PCB ne serait pas fonction de du caractère hydrophobe des molécules. En effet, les congénères seraient répartis principalement entre la phase d'hydrocarbures (entre 30 et 60 %) et la matière organique condensée (entre 35 et 70 %).

Comme au Chapitre IV, cette étude remet en cause l'utilisation des concentrations totales en contaminants au lieu des concentrations dissoutes pour évaluer le risque écologique. Les sédiments de par leur formation, possèdent des propriétés de sorption importante pour les COH. Malgré des niveaux de contamination élevés, les concentrations dans l'eau interstitielle sont très faibles. La présence de matériaux thermiquement altérés ou d'une phase d'hydrocarbure vieillie conduit également à limiter l'émission des contaminants hydrophobes dans l'environnement.

Chapitre VI

Détermination de l'émission des contaminants organiques pour les sédiments étudiés

Table des matières du Chapitre VI

Introduction	303
1. Emission et transport des COH	307
1.1. Conformation physique de la MOD et des complexes MOD-COH	307
1.1.1. Composition de la MOD	307
1.1.2. La MOD et interactions avec les COH	308
1.1.3. Conformation de la MOD et K_{DOC} , effet du pH et de la force ionique	309
1.1.4. Interaction des COH selon l'hydrophobicité de la MOD	311
1.1.5. Effet des cations sur la sorption des COH sur la MOD	311
1.1.6. Coefficient de partage avec le carbone organique dissoute K_{DOC}	312
1.2. Facteurs influençant l'émission de MOD	313
1.2.1. pH	313
1.2.2. Adsorption sur les phases minérales	314
1.2.3. Communauté biologique de décomposition	315
1.2.4. Température	315
1.2.5. Teneur en eau	316
1.2.6. Régime hydrique (précipitation, drainage, dessiccation)	316
1.3. Etude de l'émission et du transfert pour l'étude du risque	316
1.4. Méthodes d'étude de l'émission pour divers matériaux	317
2. Stratégie de l'étude	320
3. Essai de percolation pour la détermination de l'émission	321
3.1. Méthode expérimentale	321
3.2. Interprétation des concentrations et quantités cumulées émises	322
3.2.1. Réalisation des colonnes de percolation	323
3.2.2. Extraction et analyse des COH	324
3.2.3. Fractionnement de la matière organique dissoute	324
3.3. Résultats et discussion	324
3.3.1. Résultats des percolations sur sédiments frais	324
3.3.1.1. Concentration et quantité de HAP émises dans les percolats	324
3.3.1.2. Concentration et quantité de PCB émises dans les percolats	335
3.3.1.3. Concentration et quantité d'HCT émises dans les percolats	338
3.3.1.4. Comparaison des valeurs obtenues par les percolations et par les échantillonneurs passifs	339
3.3.1.5. Implication en termes d'étude d'impact	342
3.3.2. Résultats des percolations sur les sédiments maturés	344
3.3.3. Synthèse	346
4. Mise en évidence d'un transport colloïdal par des essais de lixiviation	348
4.1. Protocole expérimental	348
4.2. Résultats et discussion	349
4.2.1. Influence du pH sur l'émission du COD et des fractions HA, FA, HON et Hy	349
4.2.2. Cas des HAP	351
4.2.3. Cas des PCB	356
4.3. Synthèse sur l'effet du pH	357

5. Utilisation des valeurs de percolation pour la valorisation des sédiments en stockage à terre	358
5.1. Principe	358
5.2. Configuration du scénario	360
5.3. Simulations et résultats	362
Conclusion	365

Introduction

Avec la préoccupation croissante de la contamination des eaux souterraines, la recherche sur l'émission de polluants issus de matériaux contaminés ou valorisés, la modélisation du transport des contaminants et les technologies d'assainissement des eaux souterraines sont des sujets de recherche toujours d'actualité (Brusseau et Rao, 1989 ; Brusseau *et al.*, 1990 ; Magee *et al.*, 1991 ; Rebhun *et al.*, 1996 ; Kim et Corapcioglu, 2002 ; Moon *et al.*, 2003). Depuis de nombreuses années, nous considérons le sol comme un filtre naturel et un réacteur chimique qui fournit et préserve une qualité et une quantité des eaux phréatiques de niveau très satisfaisant. Cependant malgré des résultats probants, il apparaît que certains composés sont à des concentrations anormalement élevées par rapport aux constantes physiques qui les gouvernent. En particulier, cette affirmation se vérifie pour les hydrocarbures aromatiques polynucléaires, les polychlorobiphényles et les dioxines qui ont des solubilités aqueuses très basses (Knabner *et al.*, 1996 ; Totsche *et al.*, 1996). Comprendre les différents facteurs qui influent sur les processus de sorption et de désorption est indispensable pour une étude qualitative et quantitative des risques pour l'utilisation de matériaux initialement contaminés.

Parmi les différents processus qui affectent l'émission des contaminants vers les eaux souterraines, la sorption et la désorption sont l'un des mécanismes les plus importants, car il peut avoir des effets profonds sur le transport et le devenir des contaminants. Les coefficients de partage octanol/eau de ces composés sont très élevés, ce qui tend à une forte adsorption sur les phases solides du matériel, principalement sur la matière organique. Les polluants fortement adsorbés peuvent, grâce à leur libération lente, mais progressive sur de longues périodes, être une source de contamination des nappes phréatiques, qui dans certains cas sont difficilement détectés (inférieures aux limites de détection du laboratoire).

Cependant malgré des résultats probants, il apparaît que certains composés sont à des concentrations anormalement élevées par rapport aux constantes physiques qui les gouvernent. En particulier, cette affirmation se vérifie pour les hydrocarbures aromatiques polynucléaires, les polychlorobiphényles et les dioxines qui ont des solubilités aqueuses très basses. De plus, les coefficients de partage de ces composés sont très élevés, ce qui tend à une forte adsorption sur les phases poreuses du matériel, principalement sur la matière organique. Afin d'expliquer ces divergences, des modèles triphasiques ont été établies. Les modèles décrivant le transport colloïdal sont basés sur un système à trois phases

dans lequel les polluants sont distribués entre le compartiment solide, principalement la matière organique du sol/sédiment pour les COH (compartiment immobile), la phase aqueuse et les colloïdes mobiles (Knabner *et al.*, 1996 ; Totsche *et al.*, 1996). La matière organique dissoute (MOD) représente le matériel colloïdal le plus important dans la solution du sol et du sédiment facilitant le transport des composés organiques hydrophobes (COH). Un grand nombre d'études ont montré que les composés organiques hydrophobes présents dans les eaux de surface sont liés à des colloïdes organiques (Morehead *et al.*, 1986 ; McCarthy *et al.*, 1989 ; Merkelbach *et al.*, 1993; Sabbaha *et al.*, 2004).

Par colloïde, on entend des espèces solides, mobiles de diamètres compris entre 1 nm et 1 000 nm, alors que les particules sont définies par des diamètres supérieurs à 1 000 nm (Lead et Wilkinson, 2007). Une distribution de taille simplifiée de plusieurs constituants minéraux et organiques présents dans les eaux porales du sol et des sédiments est présentée dans la Figure 6-1.

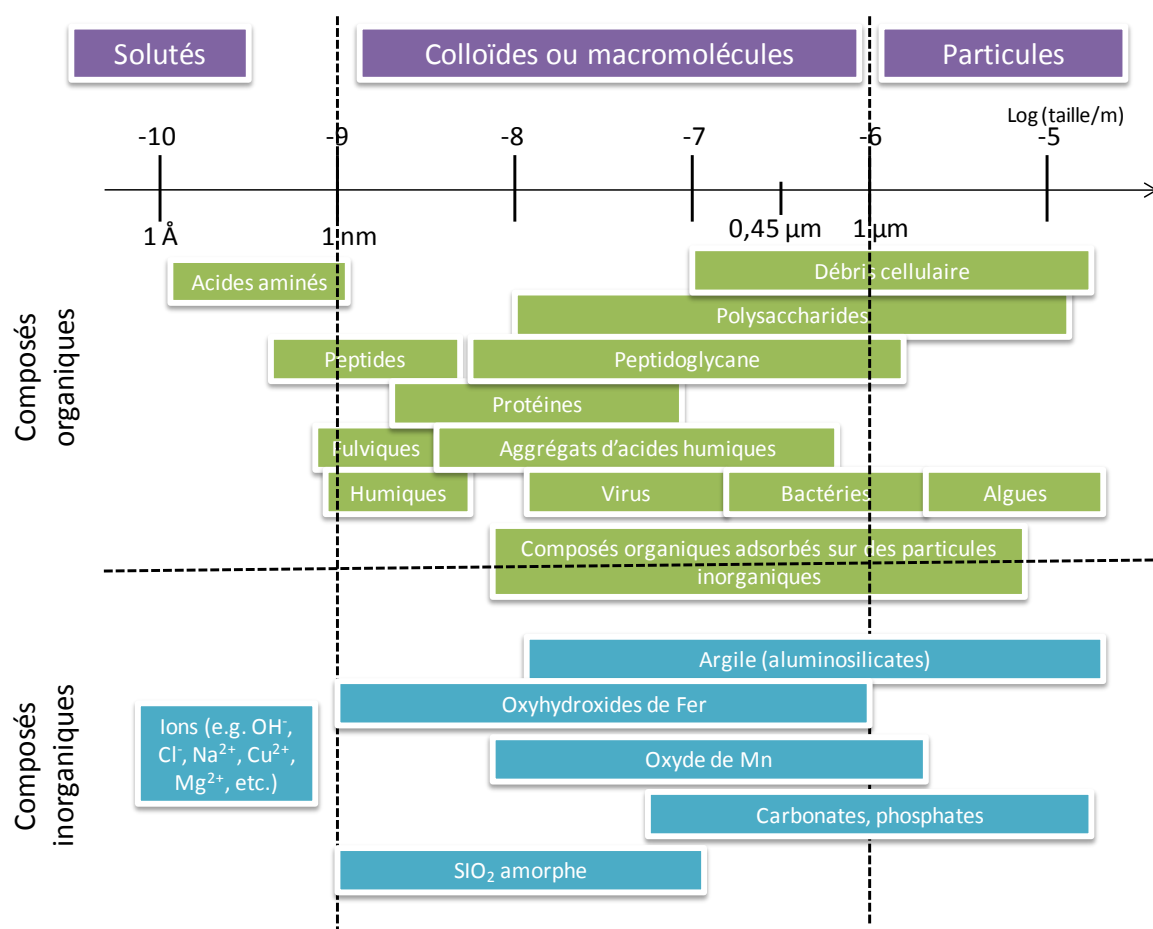


Figure 6-1 : Distributions des tailles des différents types de colloïdes et particules présents dans l'environnement d'après Lead et Wilkinson (2007).

Les tailles des types de colloïdes apparemment homogènes sont souvent réparties sur plusieurs ordres de grandeur. En outre, la catégorisation des différents types de colloïdes est quelque peu artificielle puisque, dans les systèmes naturels, des groupes de colloïdes sont rarement trouvés sous des formes pures, mais le plus souvent sous forme de composantes d'agrégats hétérogènes complexes (Lead et Wilkinson, 2007).

Jusqu'à récemment, les modèles de transport des contaminants prenaient en considération seulement les interactions des contaminants avec le compartiment solide (Brusseau et Rao, 1989), sous forme de coefficient d'adsorption/désorption aboutissant finalement à définir un facteur de retard dans le transport. Une plus grande attention est désormais portée sur la capacité de la matière organique dissoute, considérée comme colloïdale (cf. Figure 6-1), à augmenter considérablement les concentrations des contaminants en phase aqueuse, et à accélérer leur transport à travers les milieux poreux (McCarthy et Zachara, 1989 ; Johnson et Amy, 1995 ; Johnson *et al.*, 1995 ; Kim et Corapcioglu, 2002; Moon *et al.*, 2003). La MOD interagit avec les polluants organiques par des liaisons hydrophobes, formant des complexes acides humiques-solutés dans la phase aqueuse. Plusieurs travaux ont ainsi porté sur la détermination de modèles plus ou moins complexes afin de décrire l'effet de la MOD sur le transport de contaminants. Ainsi Johnson et Amy (1995) ont développé un modèle décrivant l'effet de la matière organique naturelle (MON) sur le transport des HAP dans des sédiments faiblement enrichis en carbone organique. Le modèle utilisait des constantes de vitesse basées sur des constantes d'équilibre obtenues par ajustement des données expérimentales et des courbes de percée (BTC) (Johnson et Amy, 1995). Molson *et al.* (2002) ont étudié l'effet de la MOD comme tensioactifs pour dépolluer des sols contaminés par du diesel. Les modèles décrivant le transport des contaminants dans le sous-sol simplifient souvent les processus de sorption en supposant un équilibre instantané, avec des isothermes linéaires d'adsorption entre phase liquide et phase solide. Ces hypothèses peuvent être adéquates dans certaines conditions, mais généralement les prédictions par l'utilisation de modèles simplifiés s'écartent des valeurs expérimentales obtenues en laboratoire ou sur terrain (Brusseau et Rao, 1989 ; Weber *et al.*, 1992). Il a été suggéré que l'adsorption et la libération des COH présentent une approche en deux étapes à l'équilibre : une phase initiale rapide (instantanée), suivie d'une phase plus lente (cinétique). Ce phénomène a été expliqué comme le résultat d'un processus de bi-continuum lequel l'adsorption / libération rapide initiale est suivie par la diffusion intra-agrégat (cinétique plus lente) dans la matrice organique du sol (Karickhoff et Morris, 1985). Malgré la connaissance de ces phénomènes, les modèles utilisés dans l'évaluation des risques dans les milieux poreux liée à l'émission des contaminants hydrophobes sont généralement de faible qualité (Fauser et Thomsen, 2002), principalement en raison de l'utilisation de coefficients de partage

entre les matériaux et l'eau porale sans considération des vecteurs colloïdaux sur l'émission et le transport des COH (Lee *et al.*, 2003).

Cette partie de la thèse porte donc sur l'émission des contaminants organiques (HAP, PCH et HCT) issue des matériaux sédimentaires étudiés. Ce chapitre diffère du précédent par le simple fait que nous intéressons à la fraction lixiviable qui comprend les contaminants dissous, mais également les contaminants associés aux divers constituants retrouvés dans les eaux. Après une courte étude bibliographique sur l'émission et le transfert des COH dans l'environnement, nous présenterons la technique mise en place et les résultats associés. Afin de mieux appréhender les concentrations retrouvées dans les eaux de lixiviation, nous les comparerons aux différentes fractions de la matière organique dissoute présentes dans les lixiviats. De même, nous comparerons les résultats issus du Chapitre V aux résultats du présent Chapitre afin de mettre en évidence la présence d'un transport colloïdal. Ce chapitre présente également les résultats acquis sur les sédiments vieilliss en condition oxydante. En tout dernier lieu, nous proposons de mettre en perspective les résultats obtenus pour la valorisation des sédiments contaminés en scénario de stockage à terre.

1. Emission et transport des COH

Les COH, de plus en plus accumulés dans les sols et dans les eaux souterraines (Rebhun *et al.*, 1996 ; Durjava *et al.*, 2007), peuvent être associés à la matière organique dissoute (MOD) comme présentée ci-dessus. Ce paragraphe examine les mécanismes d'interaction moléculaires entre les contaminants et la MOD (Lee *et al.*, 2003 ; Pan *et al.*, 2008) et l'origine et les paramètres influençant l'émission de la MOD.

1.1. Conformation physique de la MOD et des complexes MOD-COH

1.1.1. Composition de la MOD

La composition de la MOD est a priori très hétérogène, du fait de la diversité de ses sources et des différents processus l'affectant (dégradations, coagulation, etc.). Cependant, on distingue systématiquement des composés facilement dégradables et identifiables (acides aminés, protéines, lipides, sucres, etc.) et des composés réfractaires difficilement identifiables (acides humiques, acides fulviques, humines, etc.) (Dignac, 1998 ; McDonald *et al.*, 2004). Les proportions en composés identifiables et réfractaires de ces fractions sont dépendantes du milieu étudié et du protocole d'extraction ou des analyses effectuées. Les substances humifiées (SH) sont des macromolécules complexes relativement réfractaires aux divers processus de dégradation (Kracht, 2001). Elles ont été définies initialement par un protocole d'extraction de la MO pédogénique. Elles sont opérationnellement divisées en fonction de leur solubilité à différents pH. Les principaux groupes fonctionnels présents sur les substances humiques (SH) sont : acides carboxyliques, alcools, phénols, groupes aminés, quinones, carbonyles et méthoxyles. D'autres fonctions sont également présentes, mais en des proportions plus faibles. Les substances non humifiées (SNH) sont définies opérationnellement par l'ensemble des molécules non retenues sur les résines XAD-8. Elles sont composées de molécules de structures assez simples (Tableau 6-1). Elles peuvent être rapidement dégradées (Ishiwatari *et al.*, 1995), mais aussi entrer dans des réactions de polymérisation et de condensation pour se transformer en des macromolécules nettement plus complexes, les substances

humiques (Stevenson, 1994). De par la difficulté pour les analyser et les extraire du milieu afin de mieux les caractériser, ces SNH sont peu étudiées (Labanowski, 2004).

Tableau 6-1 : Type de molécules observées dans des fractions de la MOD d'après Barber *et al.* (2001).

Fractions		Types de composés observés
Substances humifiées	Acides hydrophobes	Acides fulviques (solubles à tout pH)
		Acides humiques (précipitent à pH 2)
	Neutres hydrophobes	Hydrocarbures, détergents, pigments
Substances non humifiées	Bases hydrophobes	Surfactant, protéines
	Acides hydrophiles	Sucres, acides aminés
	Neutres hydrophiles	Oligosaccharides, polysaccharides
	Bases Hydrophiles	Protéines, acides aminés

1.1.2. La MOD et interactions avec les COH

Le devenir des COH et les interactions MOD-COH étaient généralement considérés comme des processus de répartition linéaires et non spécifiques (Kim et Osako, 2003). Quelques études ont cependant montré que les interactions MOD-COH sont des processus non « idéaux » comme indiqué par :

- des coefficients de sorption qui sont fonction de la concentration en MOD, (Borisover *et al.*, 2006) ;
- des isothermes de sorption non linéaire (Laor et Rebhun, 2002 ; Pan *et al.*, 2007) ;
- la présence d'hystérésis (Pan *et al.*, 2007), et de deux cinétiques de désorption, ce qui indique l'existence de différents sites de liaison dans la MOD (Schlebaum *et al.*, 1998 ; Akkanen *et al.*, 2005).

Les travaux de Erikson et Skjellberg (2001) ont montré une absorption linéaire entre le TNT (somme de 2,4,6-trinitrotoluène et ses produits de dégradation) et la MOD. Cependant, cette linéarité a été attribuée au caractère ionique de la MOD.

Les techniques nouvellement développées ont permis d'observer la conformation de la MOD. Des techniques comme la microscopie à force atomique (Wilkinson *et al.*, 1999), la microscopie électronique à transmission (Wilkinson *et al.*, 1999; Baalousha *et al.*, 2006), la spectroscopie de corrélation de photons (Baalousha *et al.*, 2006), et la chromatographie d'exclusion stérique haute performance (Peuravuori et Pihlaja, 2004) ont été largement utilisés pour caractériser la MOD. Ces outils ont permis de mettre en évidence la formation de micro-zones hydrophobes responsables des interactions entre la MOD et les COH. Les microenvironnements hydrophobes de la MOD sont parfois appelés « structures méso-micelles » (Wershaw, 1993), ou micelles (Engebretson et Vonwandruszka, 1994).

Cependant, peu d'informations sont disponibles sur l'étude moléculaire ou fondamentale de la sorption non idéale sur la MOD. Selon plusieurs auteurs, des travaux complémentaires sont nécessaires pour évaluer les interactions entre les COH et la MOD (Laor *et al.*, 2002 ; Pan *et al.*, 2008).

1.1.3. Conformation de la MOD et K_{DOC} , effet du pH et de la force ionique

Comme la formation d'une phase de sorption « gouttelette d'hydrocarbures » dans les sédiments (cf. Chapitre I), la formation de micelles se produit lorsque la concentration en agents tensioactifs est supérieure à la concentration micellaire critique (CMC). La CMC a été signalée pour des concentrations en MOD supérieures à 4,10 mg.L⁻¹ (Guetzloff et Rice, 1994), 403 mg.L⁻¹ (Quagliotto *et al.*, 2006), ou même supérieure à 7,40 g.L⁻¹ (Van Stempvoort et Lesage, 2002), cette dernière concentration n'étant pas pertinente dans notre étude.

Les interactions non idéales entre la MOD et des COH n'ont pu être expliquées en utilisant les modèles liés à la présence de micelles. La diminution du coefficient de partage entre la matière organique dissoute et l'eau (K_{DOC}) avec une concentration croissante de la MOD ne supporte pas le concept de micelles (Van Stempvoort et Lesage, 2002). En raison de la charge de surface, des longues chaînes, et de divers groupes fonctionnels des molécules de la MOD, leurs structures et les régions micro-hydrophobes peuvent facilement être affectées par la chimie de l'eau, comme le pH, la force ionique et les espèces chimiques présentes (Baalousha *et al.*, 2006), et même par leurs propres concentrations (Alvarez-Puebla *et al.*, 2006). La diminution du pH et l'augmentation de la force ionique peut entraîner la baisse des répulsions intra- et inter- molécules de la MOD, mesurée indirectement par le potentiel zêta (Pan *et al.*, 2008). L'augmentation de la taille moléculaire des individus a été attribuée à l'augmentation de la répulsion intramoléculaire, qui s'étendait aux chaînes moléculaires de la MO (Chin et Gschwend, 1992). D'autre part, une diminution de la répulsion

intermoléculaire pourrait également entraîner une augmentation de la taille moléculaire apparente en raison de l'agrégation (Avena *et al.*, 1999). Ces deux explications ne s'opposent pas les unes aux autres, mais aucune étude n'a défini dans quelle condition une interaction peut dominer l'autre et comment elles peuvent influencer la conformation intra-et intermoléculaires des interactions MOD-COH.

D'un point de vue plus général, l'effet de la force ionique sur les K_{DOC} pourrait être considéré comme un changement en trois étapes de conformation, à savoir la variation de la configuration structurale des acides humiques (HA), leur agrégation et leur relargage (Lee *et al.*, 2003). Par conséquent, l'effet de la force ionique peut ne pas être monotone, mais dépend des concentrations ioniques ou de la MOD.

Il est clair que différents points de vue existent pour décrire les interactions MOD-COH dans la littérature. Une étude récente de Pan *et al.* (2007) a montré que la composition de la MOD ne change pas selon le pH (3 pH testés : 4, 7 et 11), mais que par contre le pH influence les propriétés de sorption. Selon ces auteurs, plus le pH est acide plus les coefficients de partage (K_{DOC}) sont élevés. L'influence du pH serait liée à la réorganisation des molécules de MOD comme présentée par la Figure 6-2. Pour les COH comme les HAP et les PCB, l'interaction hydrophobe est principalement responsable de la liaison avec les MOD. Dans des conditions alcalines et neutre (pH 7 et 11), les groupes fonctionnels carboxyles et hydroxyles de la MOD sont déprotonés, et les molécules sont globalement chargées négativement. Les molécules sont tendues et ouvertes à cause de la répulsion inter-ou intramoléculaire. Mais des microenvironnements non polaires peuvent encore exister en tant que régions hydrophobes. Une partie du microenvironnement hydrophobe peut-être trop petit pour servir de sites de liaison pour les COH ou peut être que la présence de groupements polaires rend les sites non accessibles pour les COH (Chiou *et al.*, 1986). D'autres régions peuvent être relativement compactes et avoir des énergies de sorption plus élevées. D'autre part, à pH acide (pH = 4), les groupes carboxyles et hydroxyles peuvent être protonés et les charges de surface des molécules de la MOD sont neutralisées, ce qui facilite l'agrégation des molécules de la MOD (Pan *et al.*, 2007). Les microenvironnements hydrophobes discrets peuvent être agrégés pour former de plus grandes régions hydrophobes, et la structure « enroulée » pourrait former une structure plus compacte (Figure 6-2). Selon ces mêmes auteurs, la condensation de macromolécules présentant des zones hydrophobes pourrait former une conformation comparable aux micelles, expliquant les valeurs plus élevées des K_{DOC} pour le pH acide. De plus selon Zhu *et al.* (2004), les interactions de type π - π , seraient favorisées par un environnement acide.

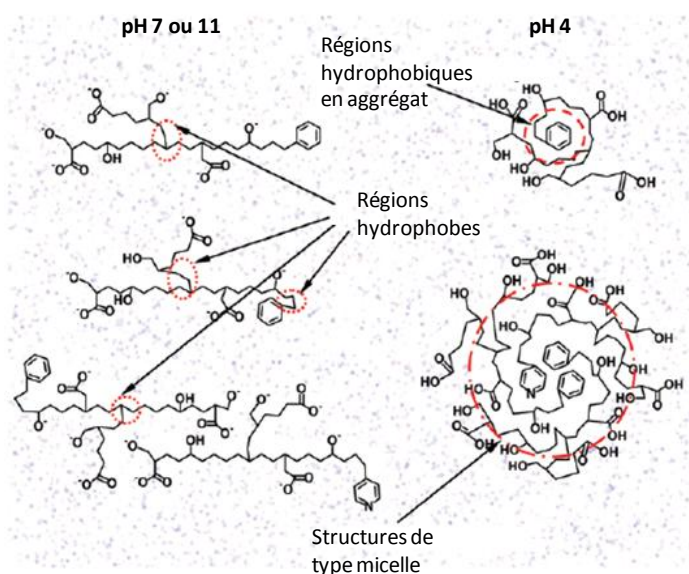


Figure 6-2 : Représentation schématique des possibles conformations de la MOD selon différents pH d'après Pan *et al.* (2007).

1.1.4. Interaction des COH selon l'hydrophobicité de la MOD

La sorption des HAP a été corrélée avec l'aromaticité (mesurée par spectroscopie UV) de la MOD. Cette relation a été démontrée après isolement des acides humiques et fulviques (McCarthy *et al.*, 1989 ; Chin *et al.*, 1997 ; Haitzer *et al.*, 1999 ; Perminova *et al.*, 1999 ; Akkanen et Kukkonen, 2001). En outre, la sorption des HAP a été corrélée à la proportion d'acides hydrophobes (Akkanen et Kukkonen, 2001). Une publication plus ancienne a montré que les PCB étaient associés à différents types de MOD que celle des HAP (Kukkonen *et al.*, 1990). Ces auteurs ont montré que les PCB s'associaient principalement sur la fraction neutre hydrophobe (fractionnement réalisé sur des résines XAD-8), qui se caractérise par une faible aromaticité. D'autre part, les travaux de Uhle *et al.* (1999) ont montré que la sorption des PCB était également liée à l'aromaticité de la MOD. Ces travaux ont été portés sur deux types différents de MOD.

1.1.5. Effet des cations sur la sorption des COH sur la MOD

Les eaux poreuses des sédiments contiennent des concentrations relativement élevées de cations métalliques, qui résultent souvent de complexation des métaux avec la MOD (Zhou et Wong, 2001 ; Ashworth et Alloway, 2004). Les cations métalliques peuvent influencer sur la conformation et la

réactivité de la MOD (Polubesova *et al.*, 2007 ; Pan *et al.*, 2008). Les cations monovalents forment des complexes faibles par effets électrostatiques, tandis que les cations polyvalents peuvent former des complexes stables et robustes. La présence de ces cations mono et polyvalent peut modifier la conformation de la MOD, augmentant ainsi la taille moléculaire apparente de la MOD (Romkens et Dolfing, 1998). L'effet de la complexation de la MOD par des métaux sur les interactions avec les solutés organiques est peu documenté. Traina *et al.* (1989) ont observé une diminution de la liaison du naphthalène avec la MOD en présence de Al^{3+} en comparaison avec des solutions contenant des ions Na^+ ou Ca^{2+} . Lu et Pignatello (2004b) ont montré que les ions Al^{3+} augmentent la sorption non idéale des composés apolaires sur la MOD. Selon ces mêmes auteurs, la présence d'aluminium trivalent peut induire la formation de micro-environnement hydrophobe intramoléculaire. Xu *et al.* (2005) ont suggéré que la présence de Cu^{2+} peut modifier la matrice des acides humiques, ce qui entraîne une diminution des liaisons acide humique-propisochlore. Polubesola *et al.* (2007) supposent que la formation d'une structure pseudo-micellienne peut être induite par les interactions suivantes: (i) la diminution de la charge des acides hydrophobiques due à la complexation de Cu^{2+} , Fe^{3+} et Al^{3+} avec des groupements carboxyles, carbonyles, phénoliques, et (ii) les interactions électrostatiques entre les cations métalliques et des groupes fonctionnels chargés négativement des acides hydrophobiques tels que les groupes carboxyles. Selon Polubesola *et al.* (2007), la présence de cations métalliques polyvalents, à des concentrations habituellement retrouvées dans les eaux usées traitées et / ou extrait des sols, pourrait augmenter les liaisons entre les contaminants hydrophobes et les acides humiques, fulviques et neutres. Ainsi la présence de cations métalliques pourrait considérablement influencer le transport des contaminants organiques dans les sols et dans les sédiments ramenés à terre.

1.1.6. Coefficient de partage avec le carbone organique dissoute K_{DOC}

Une distribution triphasique (matières en suspension, MOD et phase aqueuse) a été proposée pour décrire le comportement des substances hydrophobes dans le milieu aquatique (Fauser et Thomsen, 2002). Il existe un grand nombre de publications proposant des méthodes différentes pour l'obtention des K_{DOC} pour les COH (Lee *et al.*, 2003 ; Borisover *et al.*, 2006 ; Durjava *et al.*, 2007). Cependant, la détermination du coefficient de distribution avec la MOD est complexe, car cette phase hydrophobe est dissoute dans la phase aqueuse. Par conséquent, le rapport entre un état librement dissous et l'état dissous lié semble une contradiction dans les termes. Les K_{DOC} sont souvent déterminés en mesurant la concentration des COH libres en présence de MOD sans séparer activement les deux phases. Les techniques les plus usuellement utilisées sont : la dialyse (McCarthy et Jimenez, 1985), l'extinction de la fluorescence (Schlautman et Morgan, 1993), l'utilisation d'échantillonneurs passifs (Wilcockson et Gobas, 2001 ; Gourlay, 2004 ; Cornelissen *et al.*, 2009), et la micro-extraction en phase solide non

déplétive (SPME) (Mayer *et al.*, 2003.). La détermination des K_{DOC} par dopage classique sur des matériaux commerciaux ne correspond pas à la réalité. Par exemple McCarthy *et al.* (1989) mesurent des K_{DOC} pour le benzo[a]pyrène quinze fois plus grands, pour les acides humiques Aldrich que pour les MOD de rivières naturelles.

L'interaction non linéaire entre les COH et la MOD, l'utilisation de conditions expérimentales différentes (pH, force ionique, nature de la MOD), la séparation incomplète des phases et des difficultés dans l'analyse des concentrations dans l'eau sont quelques causes de la grande variété de K_{DOC} présent dans la littérature (Figure 6-3) (Durjava *et al.*, 2007 ; Pan *et al.*, 2008).

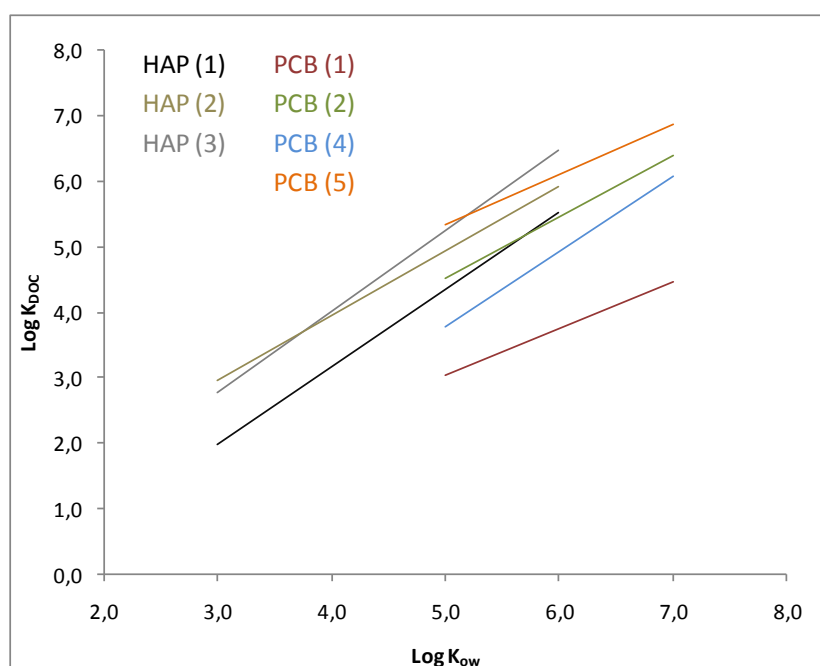


Figure 6-3 : Log K_{DOC} selon le Log K_{OW} pour les HAP et les PCB selon la littérature. Avec (1) Burkhard, (2000), (2) Poerschmann et Kopinke (2001), (3) Ter Laak *et al.* (2005), (4) Krop *et al.* (2001), (5) Durjava *et al.* (2006).

1.2. Facteurs influençant l'émission de MOD

1.2.1. pH

L'effet du pH sur la libération de la MOD est parfois contradictoire dans la mesure où le pH peut affecter différents leviers contrôlant la libération de la MOD. La MOD se caractérise principalement par des molécules à haut poids moléculaire, des électrolytes multifonctionnels et par une solubilité qui

dépend de sa densité de charge (Tipping et Woof, 1990), qui à son tour dépend de la valeur pKa et du pH de la solution. Tipping et Woof (1990) ont calculé qu'une augmentation du pH pour un sol de 0,5 unité entraînerait une augmentation d'environ 50 % de la quantité de matière organique mobilisée. La solubilité de la MOD à faible pH est diminuée par le haut degré de protonation (Tipping et Hurley, 1988), entraînant en outre une modification de la conformation stérique. D'autre part, la dissolution de complexes organiques contenant des cations polyvalents devrait se traduire par une mobilité accrue de la MOD. L'interaction de ces mécanismes font du pH un paramètre largement influençant, mais difficilement quantifiable. De nombreuses études en laboratoire ont montré une corrélation positive entre la libération du carbone organique dissous (COD) et le pH (Tipping et Hurley, 1988 ; Gödde *et al.*, 1996 ; Hajnos *et al.*, 1999). Les changements de pH de la solution peuvent également affecter sa qualité. La nature également de la MOD est fonction du pH. Par exemple, sur des études de sol, plusieurs auteurs ont signalé une diminution de la quantité relative des acides hydrophobes et une augmentation correspondante des acides hydrophiles sous irrigation acide de colonnes de sol (Vance et David, 1989 ; Guggenberger *et al.*, 1994).

1.2.2. Adsorption sur les phases minérales

Il est généralement admis que l'adsorption de la MOD sur les surfaces minérales est très importante lorsque la teneur en COT de la phase solide est faible. Les interactions sont potentiellement dues aux échanges d'anions, de ligands, de liaisons hydrogènes, ou liée aux forces de van der Waals, ou par complexation sur les sites de surfaces ou/et par de l'adsorption physique. Kalbitz *et al.* (2000) ont fait cependant valoir que l'adsorption des composants hydrophobes du COD diminue avec l'augmentation de la teneur en MO du sol. Selon Kaiser *et al.* (1996), les liaisons peuvent devenir covalentes, ce qui provoquerait une hystérésis prononcée de l'adsorption. Ainsi, la sorption de la MOD sur les phases minérales pourrait être en grande partie irréversible dans les conditions naturelles. Gu *et al.* (1994) rapportent que 72 à 92 % de la MOD a été absorbée sur les oxydes de fer de façon irréversible. De façon générale, les fortes concentrations en oxydes et hydroxydes de fer et d'aluminium (principaux sites chargés dans les sols oxydés), seraient responsable d'une adsorption importante de la MOD dans les sols (Kaiser et Zech, 1998). En plus des oxydes et hydroxydes, les minéraux argileux sont également importants pour l'adsorption de la MOD dans les sols. L'adsorption du COD sur de la kaolinite est plus importante que sur de l'illite (Kalbitz *et al.*, 2000). La surface des minéraux est un facteur clé sur l'émission de la MOD (Gu *et al.*, 1994).

1.2.3. Communauté biologique de décomposition

La communauté de décomposition dans le sol se compose d'un large éventail de bactéries, les champignons, les protistes et les invertébrés (Swift *et al.*, 1979). Les micro-organismes ont reçu une attention considérable en raison de leur double rôle comme "un pool de nutriments labiles" et comme "agent de décomposition des matières organiques" (Lundquist *et al.*, 1999). Guggenberger *et al.* (1994) ont suggéré que les champignons sont les agents les plus importants dans le processus de production de MOD, probablement en raison de la dégradation incomplète de la matière organique. Les métabolites microbiens constituent une partie importante du carbone organique dissous (COD) libéré du sol. Par exemple Yavitt et Fahey (1984) ont observé une augmentation de 10 fois des concentrations en COD dans les lixiviats de microcosmes traités avec des biocides. Cette augmentation de la concentration serait principalement causée par la mort des microorganismes et la lyse cellulaire. Certaines données indiquent que la faune du sol influe également sur le taux de libération de la COD en améliorant le taux de renouvellement de la biomasse microbienne (Williams et Edwards, 1993) et par la libération de composés organiques mort (Whalen *et al.*, 1999).

1.2.4. Température

Mulholland *et al.* (1990) postulent que la température sera toujours un facteur régulant la production de COD par l'activité microbienne, et une meilleure compréhension de ces facteurs peut aider expliquer les gammes de concentrations de COD observées dans les environnements terrestres et aquatiques. Liechty *et al.* (1995) a estimé que l'augmentation de la température du sol de 2,1 °C pourrait être responsable d'une augmentation jusqu'à 16 % des concentrations en COD observées dans les sols de forêt.

De nombreuses études sur le terrain montrent une variabilité saisonnière des concentrations et des flux de COD. En général, les concentrations en COD pour des sols, sont plus élevées en été qu'en hiver (Cronan et Aiken, 1985 ; Liechty *et al.*, 1995 ; Guggenberger *et al.*, 1998 ; Tipping *et al.*, 1999). Cronan et Aiken (1985) ont trouvé une augmentation moyenne en été de la concentration en COD de 26 à 32 % dans les solutions du sol en surface. Cependant, ces mêmes auteurs montrent que la concentration en COD dans les horizons plus profonds reste relativement constante. La stabilité de la concentration en COD dans les horizons profonds du sol en été a également été corroborée par Chapman *et al.* (1995). Ces études mettent en évidence que la température influence principalement

l'activité microbienne qui est principalement responsable des variations de COD observées (Guggenberger *et al.*, 1998).

1.2.5. Teneur en eau

Plusieurs études en laboratoire et sur terrain ont montré une augmentation de la concentration en COD après remouillage des sols après des périodes sèches (Tipping *et al.*, 1999 ; Zsolnay *et al.*, 1999). Cette augmentation est potentiellement liée à l'accumulation microorganismes morts, de produits microbiens, combinés avec la mort cellulaire et la lyse. Selon Christ et David (1996), après séchage, la MOD est majoritairement composée par des acides hydrophiles en comparaison avec des sols constamment humides, qui favorisent la libération d'acides hydrophobes.

1.2.6. Régime hydrique (précipitation, drainage, dessiccation)

En plus de la température et de l'humidité du sol, les précipitations et le flux d'eau agissent de façon saisonnière sur les concentrations et les flux de matière organique dissoute dans les sols. Il existe une relation inverse entre la concentration en COD et les flux d'eau entrants dans le sol (McDowell et Wood, 1984). Easthouse *et al.* (1992) ont proposé que les fortes précipitations entraînent un lessivage considérable des sols et par conséquent une dilution de la concentration en COD. De plus, le temps de contact entre le sol et la solution du sol est déterminant (McDowell et Wood, 1984). Ainsi, pour les saisons pluvieuses (printemps/automne), une plus grande quantité d'eau traverse les sols avec des temps de contact faibles en comparaison avec la saison estivale où la teneur en eau est faible et les temps de contact plus longs. Il en découle des concentrations plus faibles en COD pour les saisons pluvieuses (effet de dilution et non-équilibre de la MO solide/MO dissoute) et plus élevées en saison sèche (été).

1.3. Etude de l'émission et du transfert pour l'étude du risque

En raison de la persistance des HAP et des PCB dans les sols et dans les sédiments et leurs effets toxiques, mutagènes et cancérigènes, l'assainissement des sites contaminés par ces composés est une question environnementale importante. Outre les sédiments dragués et impactés, la contamination en HAP est constatée dans les sols des anciennes usines à gaz ou d'installations d'imprégnation du bois (Vessigaud, 2007). La forte hydrophobicité et la faible solubilité des HAP favorisent une forte absorption sur la matière organique du sol, réduisant la disponibilité des contaminants pour les micro-

organismes et limitant ainsi le taux de biodégradation (Alexander, 1995 ; Enell *et al.*, 2004 ; Vessigaud, 2007). Une mesure de la quantité totale restante en HAP dans les sols historiquement contaminés est un pauvre indicateur de son impact potentiel sur l'environnement (Enell *et al.*, 2004). Loehr et Webster (1996) ont montré que, même si d'importantes concentrations en HAP étaient encore présentes dans les sols contaminés traités ou évolués, leurs toxicités et leurs mobilités, et donc le risque d'effet sur la santé ou l'environnement, ont été considérablement réduites. L'évaluation des risques doit donc être basée sur les concentrations en contaminant dans les lixiviats plutôt que le total des concentrations résiduelles du sol ou des sédiments dragués ramenés à terre. Par conséquent, des méthodes fiables pour la détermination du comportement à la lixiviation des contaminants sont nécessaires.

1.4. Méthodes d'étude de l'émission pour divers matériaux

L'émission de polluants pour divers matériaux solides (sols contaminés, déchets miniers et de démolition, produits de construction, etc.) utilisés en contact avec le milieu naturel dans l'eau, les eaux souterraines ou les eaux de surface est évaluée par essais en laboratoire ou en pilote (Grathwohl et van der Sloot, 2007). Des tests de lixiviation en batch sont utilisés pour l'admission en décharge (EN 12457-1 à -4, 10 L.kg⁻¹ ou 2 L.kg⁻¹) ou ont été utilisés pour l'émission de boues de STEP (DIN 38414-S4, 1984). Aujourd'hui, les tests de percolation (CEN TS 14405) sont préconisés, car l'écoulement d'eau à travers le matériau solide s'apparente mieux aux conditions de stockage et permet de suivre les concentrations pour des volumes d'eau correspondant à de longues périodes de temps (Roussat *et al.*, 2008). Dans la nature, l'eau s'infiltre dans les sols, les sédiments ou les différents types de matériaux artificiels placés dans l'environnement. Le lessivage par des tests en colonne se rapproche le plus des conditions naturelles que n'importe quel autre test en laboratoire (Kalbe *et al.*, 2007). Les colonnes contiennent l'échantillon et un volume d'eau percole en continu à partir du bas vers le haut (pour éviter les écoulements préférentiels et l'occupation d'une partie du volume poreux par l'air). Les eaux des percolats sont collectées en continu et peuvent être directement analysées (autofiltration par le matériau lui-même et par l'ajout de sable aux extrémités de la colonne) (Grathwohl et Susset, 2009).

En règle générale, tous les tests de lixiviation sont destinés à déterminer les concentrations en contaminants qui peuvent être attendues dans l'eau, après un temps de contact avec la matière solide étudiée. La concentration dépend entre autres du temps de contact avec l'eau. A l'équilibre, le taux de transfert de masse nette entre solides et l'eau devient nul. La présence d'une ou plusieurs phases « dissoutes » peut influencer le temps d'équilibrage et la concentration à l'équilibre de la solution. Dans le cas des contaminants organiques non ioniques, l'équilibre est fonction des concentrations en

substances organiques dissoutes et des concentrations adsorbées en phase colloïdale (Roskam et Comains, 2009). L'élution modifie en outre en cours d'essai la salinité, le pH et les conditions d'oxydo-réduction. La concentration à l'équilibre de la première fraction (rapport liquide solide (L/S) minimal de 0,1 L.kg⁻¹ outre le volume poral) peut être souvent considérée comme une concentration maximale ("pire cas"), à condition que les matériaux solides ne subissent pas de transformations chimiques aboutissant à une mise en solution massive lors de la procédure de lixiviation. Au cours de la dernière décennie, les tests de lixiviation ont été détrônés au profit des tests en colonne pour les contaminants organiques (Grathwohl et van der Sloot, 2007). Les résultats d'un projet de recherche allemand ont montré que les tests en colonne sont plus adaptés pour l'étude du comportement à la lixiviation (Kalbe *et al.*, 2007, 2008) pour les HAP des matériaux de démolition en particulier. Selon Grathwohl et Susset (2009), les conditions d'équilibre sont atteintes rapidement à cause de l'existence de gradients de concentration importants, initialement présents. Pour les composés qui sont fortement adsorbés sur les phases solides, l'obtention de l'équilibre nécessite des temps plus importants.

Afin de pouvoir comparer les méthodes de lixiviation de divers matériaux, Kosson *et al.* (2002) ont proposé d'exprimer les résultats en fonction de l'augmentation des ratios liquide-solide (L/S) à la place du temps. Ceci facilite la comparaison des données des différents types de tests de lixiviation (batch vs colonne), mais également de tests réalisés à des échelles différentes (colonnes de dimensions différentes ou lysimètres). Des résultats remarquablement similaires ont été obtenus dans le cadre d'essai interlaboratoires réalisés sur des colonnes de différentes tailles pour l'émission de composés organiques, inorganiques et de COD (Kalbe *et al.*, 2007). En outre, l'utilisation de colonne de différentes dimensions n'a montré aucune influence sur les résultats des tests de percolation. Tous ces résultats suggèrent que l'équilibre local est atteint au cours de ces essais. L'utilisation de rapport L/S permet des inter-comparaisons avec les laboratoires et pour des matériaux de différentes natures, mais également d'évaluer l'émission à court et à long terme. Pour placer le rapport L/S en perspective, un scénario doit être défini. Par exemple, dans le cas de stockage à terre, les variables à considérer sont la masse volumique, la hauteur des sédiments entreposés et le drainage annuel. Il est ainsi possible d'estimer le nombre d'années effectives pour atteindre les quantités obtenues par les essais de percolation selon le rapport liquide/solide égal à 10 L.kg⁻¹. Pour un cas générique d'un stockage à terre de 2 m hauteur avec une masse volumique moyenne sèche de 1 500 kg.m⁻³, pour un drainage annuel moyen de 315 mm/an (drainage annuel moyen constaté en France), le rapport L/S=10 L.kg⁻¹ obtenu par les colonnes représente les quantités cumulées émises pour ce scénario au bout de 4 600 ans.

La percolation des déchets selon NF CEN/TS 14405 (Caractérisation des déchets: Essais de comportement à la lixiviation - Essai de percolation à écoulement ascendant) a lieu en condition

hydraulique dynamique saturée, simulant un transport pouvant se produire dans un scénario de valorisation. La complexité du processus de lixiviation nécessite des simplifications. Tous les aspects intéressants du comportement à la lixiviation ne peuvent être traités dans une seule norme. En effet cet essai reste un essai de laboratoire, mais est le plus pertinent en termes d'évaluation de l'émission à court et à long terme (Kalbe *et al.*, 2007). D'autres tests comme des essais en lysimètres ou en ouvrages pilotes sont utilisés, mais nécessitent des investissements financiers et techniques importants qui peuvent être rédhibitoires dans le cas de certains projets de valorisation des sédiments dragués.

Ce cumul des fractions pour un rapport L/S de 10 L.kg^{-1} permet généralement de comparer les valeurs obtenues à des seuils de référence pour la valorisation des matériaux selon un scénario défini. Il n'existe pas de valeurs de références pour les contaminants organiques qui permettent de statuer sur l'impact du déchet à valoriser.

2. Stratégie de l'étude

Le transfert des COH a été évalué par percolation en colonne des cinq sédiments frais (anaérobiose/condition réductrice) et trois des cinq sédiments drainés (alternance durant 18 mois d'humectation et de séchage partiel (aérobiose / condition oxydante)). La MOD des percolats a été caractérisée par fractionnement afin de mettre en évidence les fractions responsables des niveaux de contaminants en COH. Les concentrations observées en percolation ont été comparées aux concentrations dissoutes obtenues par échantillonneur passif. L'influence du pH sur l'émission de COH et de la MOD a été étudiée par des essais de lixiviation. Ces travaux ont également permis de mesurer la fraction de contaminants libres et la fraction associée aux colloïdes.

3. Essai de percolation pour la détermination de l'émission

3.1. Méthode expérimentale

Les essais de percolation ont été conduits selon la norme NF CEN/TS 14405, qui est un test de conformité. Les essais de «conformité» sont utilisés pour déterminer si un déchet est conforme à un comportement détecté lors d'une caractérisation de base, ou à des valeurs de référence.

Le sédiment est placé dans une colonne (\varnothing 10 cm, L 30 cm) et soumis à une percolation ascendante continue d'eau désionisée à débit fixe. La vitesse linéaire est de 15 cm/jour soit un débit de 48 ml/h pour une colonne de 10 cm de diamètre, ou encore un volume poral par jour si le solide a une porosité de 50 %. Cependant, dans le cas des sédiments, le débit imposé par la norme est trop élevé par rapport à la conductivité hydraulique du sédiment dans la colonne (estimée par ces essais à $5 \cdot 10^{-8}$ m/s), ce qui a entraîné le soulèvement de couches de sédiments. Le débit d'eau a été réduit de moitié. Au cours de l'essai, les conditions d'équilibre en sortie de colonne sont vérifiées par mesure du pH après une période d'équilibrage statique de 72 heures. Le percolat est collecté en sept fractions correspondant à des L/S cumulés de 0,1; 0,2; 0,5; 1; 2; 5 et 10 L.kg⁻¹ de masse sèche (cf. Figure 6-4).

Le pH, le potentiel redox et la conductivité ont été mesurés sur chaque percolat. Une partie des percolats a été utilisée pour la caractérisation fine de la matière organique dissoute selon la norme ISO/TC 12782-5 (Soil quality — Parameters for geochemical modelling of the leaching and speciation of constituents in soils and soil-like materials — Part 5: Extraction of humic substances from aqueous samples) et une deuxième fraction a été utilisée pour l'analyse des HAP, PCB et HCT.

Les tests de percolations ont été réalisés sur les cinq sédiments frais et sur trois sédiments maturés (Marseille, Lens et Evry) en triplicat. Afin de disposer d'un volume suffisant pour l'analyse des composés organiques lixiviables et pour l'analyse et le fractionnement de la MOD, les volumes des trois colonnes ont été rassemblés pour les rapports L/S de 0,1, 0,2 et 0,5 pour les essais sur sédiments frais et maturés.

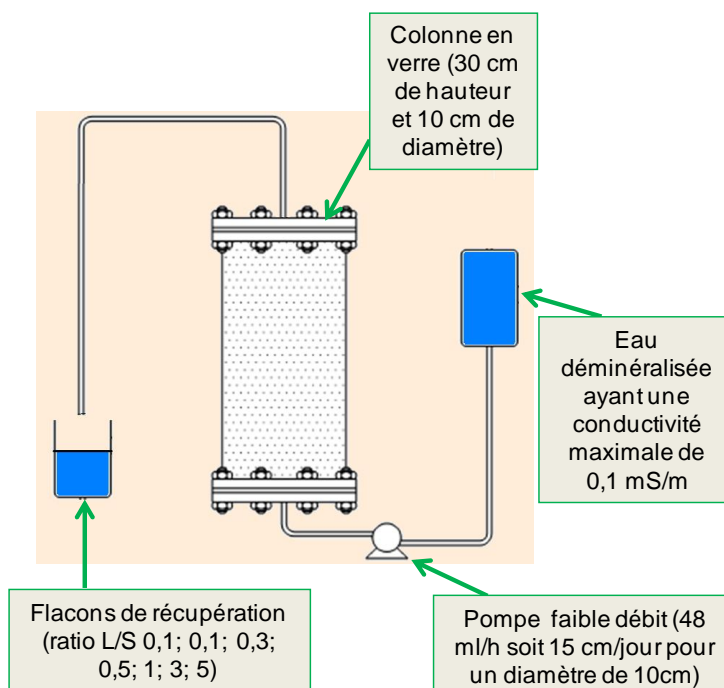


Figure 6-4 : Représentation schématique des essais de percolation selon la norme NF CEN/TS 14405.

3.2. Interprétation des concentrations et quantités cumulées émises

Schématiquement, les concentrations peuvent être constantes ou décroissantes avec le volume d'eau percolé, et les quantités émises peuvent suivre les deux tendances présentées dans la Figure 6-5 par le cas n°1 et le cas n°2.

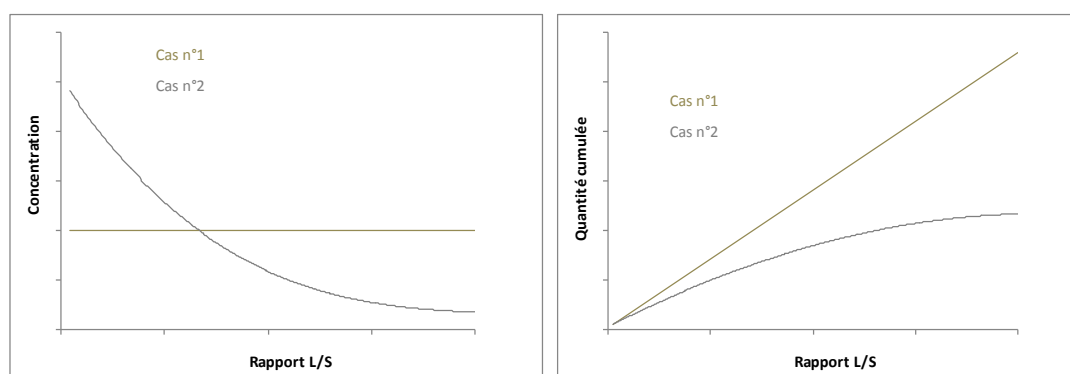


Figure 6-5 : Illustration théorique des différents cas de figures obtenus par colonne de percolation. Cas n° 1 (relation linéaire) : contrôle par la solubilité, cas n°2 (relation décroissante): contrôle par la disponibilité.

Le cas n°1 traduit une lixiviation des composés à des concentrations constantes et à des quantités cumulées proportionnelles au rapport L/S. Pour les espèces minérales, cette tendance est observée par exemple par la silice, le calcium ou le baryum (solubilisation à faible concentration de phase minérale présente en quantité suffisante). Ce cas est appelé « contrôlé par la solubilité » (« solubility controled »).

Le cas n°2 traduit une lixiviation des composés à concentration décroissante et à quantité moins que proportionnelle au rapport L/S. La diminution de la concentration peut être liée à l'épuisement de composés solubles (par exemple, le chlorure pour les espèces minérales) ou par l'absence d'équilibre entre la phase aqueuse et la phase solide (Grathwohl et Susset, 2009). On pourrait ajouter pour les composés organiques le cas de l'épuisement ou de l'absence d'équilibre de la MOD et pas seulement de la molécule elle-même. Ce cas est appelé « contrôlé par la disponibilité » (« availability controled »).

3.2.1. Réalisation des colonnes de percolation

Les sédiments criblés à 2 cm sont disposés dans des colonnes en verre. Une couche de 4 cm sable de Fontainebleau, initialement lavé à l'eau désionisée, est placée à l'embase de la colonne et au sommet. Les quantités de sédiments humides disposées dans les colonnes varient de 2,41 à 2,98 kg selon la teneur en eau et la densité des sédiments. Ramenée en poids sec, la masse de sédiments varie de 0,91 à 1,35 kg de MS. Les colonnes ont été remplies puis mises à l'équilibre pendant 72 heures avant le début des essais, sans recirculation.



Figure 6-6 : Essais de percolation réalisés dans le laboratoire ARDEVIE.

3.2.2. Extraction et analyse des COH

Les percolats ont été extraits par Extraction Liquide-Liquide (LLE) par 30 ml d'hexane en ampoule à décanter agitée pendant 30 min. Des étalons de rendement d'extraction sont ajoutés. L'extraction est répétée au total trois fois. Les extraits récupérés sont rassemblés, évaporés à l'évaporateur rotatif puis concentrés sous flux d'azote jusqu'à 500 µl (volume d'injection). Les étalons internes sont ajoutés et les échantillons sont injectés en chromatographie gazeuse (Agilent 6850) couplée à un spectromètre de masse tandem MS/MS (Agilent 7000) pour les HAP et PCB et en GC-FID (Autosystem XL, Perkin Elmer) pour les HCT (Annexe II).

3.2.3. Fractionnement de la matière organique dissoute

La norme ISO/TC 12782-5 (voir ci-dessus) permet de séparer par une cascade de traitements :

- Les acides humiques (**HA**) après précipitation à pH acide ;
- Les acides fulviques (**FA**), après adsorption sur la résine XAD-8 puis désorption par une solution de potasse (KOH à 0,1M) ;
- Les composés organiques hydrophobes neutres (**HON**) par calcul ;
- Le carbone organique hydrophile (**Hy**) après passage sur la résine XAD-8.

L'analyse des fractions COD, HA, FA et Hy a été effectuée sur un COT-mètre (Shimadzu, TOC-5000A and SSM-5000A) pour chaque percolat.

3.3. Résultats et discussion

3.3.1. Résultats des percolations sur sédiments frais

3.3.1.1. Concentration et quantité de HAP émises dans les percolats

3.3.1.1.1. Concentration et quantité dans les percolats

Classiquement, la mise en contact d'eau en équilibre avec le matériau se traduit par des phénomènes de dissolution et de précipitation de phases minérales, de mise en solution d'éléments

chimiques qui peuvent être par la suite piégés par le matériau ou libérés dans l'éluat. Ces phénomènes sont maximaux au début de l'essai, puis se réduisent suite aux phénomènes de dissolution et précipitation dans le matériau. Ceci se traduit par un ralentissement du relargage des éléments. Les concentrations de deux HAP pour les cinq sédiments sont présentées à la Figure 6-7. Les concentrations de cinq HAP pour deux sédiments sont présentées à la Figure 6-8.

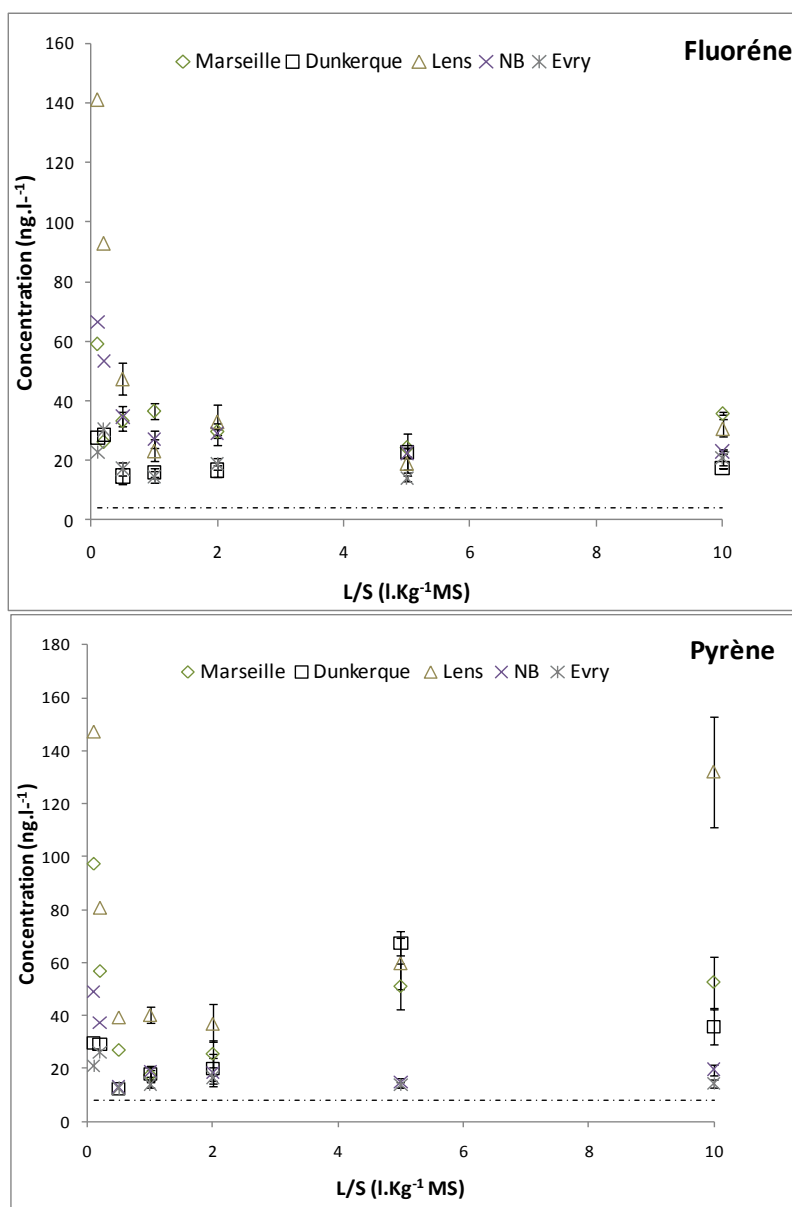


Figure 6-7 : Concentration en fluorène et en pyrène dans les percolats pour les cinq sédiments étudiés.

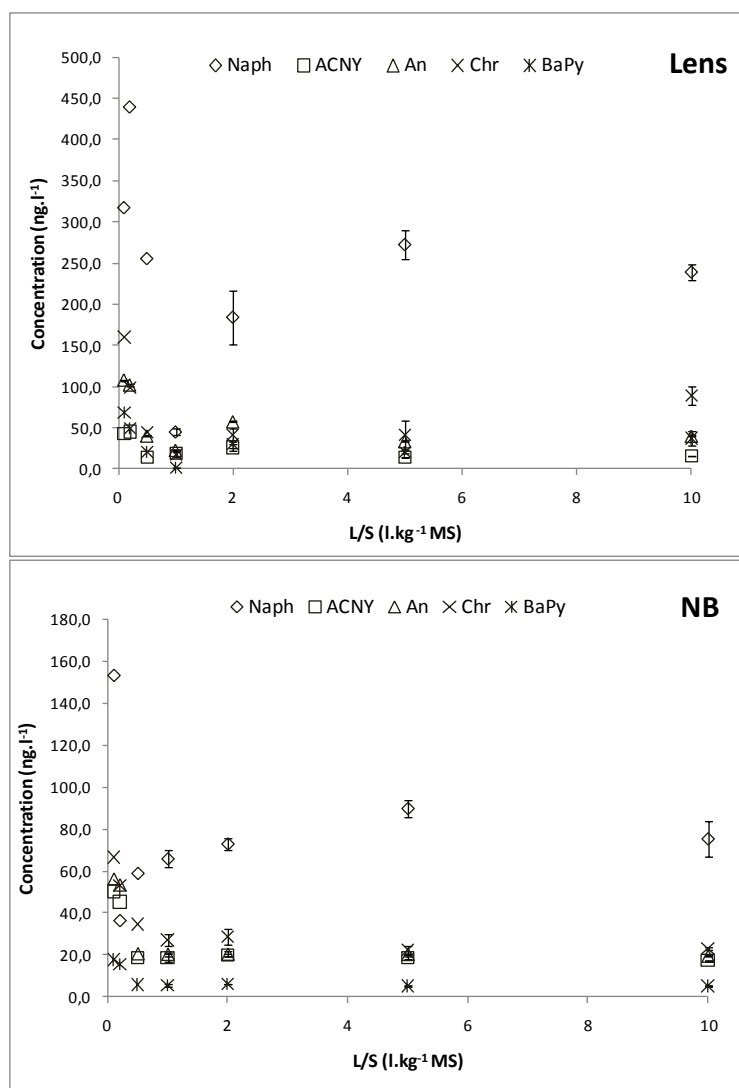


Figure 6-8 : Evolution des concentrations en 5 HAP dans les percolats en fonction des rapports L/S pour le sédiment de NB et de Lens.

De manière générale, les concentrations en contaminants sont initialement élevées et diminuent jusqu'au rapport L/S de 2 L.kg⁻¹ (exemple du fluorène et du pyrène pour les cinq sédiments), mais peuvent également augmenter (cas du naphthalène à Nimy-Blaton). Après le rapport L/S de 2 L.kg⁻¹, de façon globale, les concentrations en HAP se stabilisent (sauf pour le seul cas du pyrène à Lens).

La diminution des concentrations pourrait être liée à la non-atteinte de l'équilibre dans l'essai dynamique. La diminution constatée serait liée à l'évacuation de l'eau porale par les premiers volumes d'eau injectés présentant ainsi les concentrations en HAP les plus élevées pour la première fraction puis une diminution qui serait liée à une dilution et une limitation du transfert de masse des contaminants. En utilisant les constantes d'échange obtenues par les LDPE pour la détermination des

K_d , pour le naphthalène, plusieurs minutes seraient nécessaires pour atteindre l'équilibre après l'appauvrissement en HAP dans l'eau porale. Le calcul certes simplifié, mais majorant, met en évidence que les conditions expérimentales de la norme ne permettent pas d'atteindre l'équilibre pour les HAP.

Le ratio entre le volume d'eau transitant (V) et le volume poral (V_p) est généralement utilisé dans le transfert des éléments et indique le nombre de remplacements de l'eau du matériau. Ainsi un V/V_p de 1 est égal au remplacement du volume d'eau initial par de l'eau injectée. Ce rapport de $1 \text{ m}^3/\text{m}^3$ est obtenu entre les rapports L/S de 1 et de 2 L.kg^{-1} et entre 2 et 5 L.kg^{-1} , respectivement pour les sédiments marins + Evry et les sédiments fluviaux. Cette différence est liée à la plus grande porosité des sédiments fins. En considérant ces résultats, les résultats des percolations ne semblent pas être en accord avec l'hypothèse de la non-atteinte de l'équilibre.

Cependant, les modèles de transport unidimensionnel font la distinction entre la phase mobile (eau porale non liée) et la phase immobile (eau porale liée), repris sous le terme de double porosité. Par la connaissance de traceur comme les ions chlorures, il est possible de déterminer la fraction d'eau liée et non liée (Achard, 2013). Cependant, dans notre cas, nous ne connaissons pas les concentrations en ions chlorures ou autres éléments permettant de déterminer le rapport entre l'eau liée et l'eau non liée. En supposant que le volume d'eau non liée représente 30 % du volume totale, le ratio $V/V_p = 1$ est atteint entre les rapports 0,5 et 1 et entre 1 et 2 L.kg^{-1} , respectivement pour les sédiments marins + Evry et les sédiments fluviaux. Egalement, il est important de noter qu'il existe dans la colonne des chemins préférentiels. En d'autres termes, une partie des sédiments est potentiellement non lixivie, ce qui réduit le volume porale V_p , est tend ainsi à décaler le rapport de 1 (V/V_p) pour des ratios L/S plus faibles.

Ainsi il semblerait bien que l'évolution initiale ne soit pas le résultat d'un appauvrissement des contaminants organiques, mais bien d'une lixiviation du volume porale. Après le rapport L/S de 2, de façon globale, les concentrations en HAP stagne ou augmente comme présentées dans la Figure 6-8.

Puisque les conditions expérimentales sont identiques tout au long de l'essai, l'émission des HAP est forcément influencée soit par le changement des conditions physico-chimiques (diminution de la conductivité et augmentation du pH – Annexe V) ou par la présence de colloïdes.

Afin d'expliquer plus finement les résultats obtenus, nous étudierons plus loin les concentrations et l'émission de MOD.

3.3.1.1.2. Quantités percolées émises et quantités totales

Les quantités émises cumulées en HAP pour les cinq sédiments sont présentées dans le Tableau 6-2.

Tableau 6-2 : Quantités percolées cumulées (10 L.kg⁻¹) de HAP pour les cinq sédiments en anaérobiose.

Composés	Unité	Quantités cumulées (L/S=10)				
		Marseille	Dunkerque	Lens	NB	Evry
Naph	ng.kg ⁻¹	830,7 ± 15,7	5274,4 ± 156,7	2076,0 ± 124,2	763,9 ± 74,56	1181,8 ± 102,5
ACNY	ng.kg ⁻¹	273,3 ± 22,1	150,3 ± 12,7	172,2 ± 3,9	179,1 ± 4,7	150,9 ± 10,5
ACN	ng.kg ⁻¹	231,5 ± 7,9	159,5 ± 23,1	301,8 ± 41,8	176,8 ± 10,5	143,9 ± 8,5
F	ng.kg ⁻¹	228,1 ± 2,5	188,9 ± 17,0	290,6 ± 28,8	181,7 ± 12,3	181,3 ± 13,3
Ph	ng.kg ⁻¹	286,9 ± 6,7	199,1 ± 21,5	453,7 ± 31,1	190,7 ± 8,5	177,5 ± 12,3
An	ng.kg ⁻¹	272,5 ± 3,4	309,5 ± 26,7	404,1 ± 39,1	196,9 ± 5,2	n.d
Fl	ng.kg ⁻¹	258,3 ± 13,7	249,4 ± 49,5	1084,4 ± 91,3	152,6 ± 23,1	302,7 ± 17,6
Py	ng.kg ⁻¹	330,3 ± 63,8	420,5 ± 54,5	931,1 ± 84,6	176,4 ± 20,8	145,6 ± 6,7
Chr	ng.kg ⁻¹	197,6 ± 10,0	358,2 ± 36,9	658,3 ± 75,4	233,8 ± 10,7	n.d
BaAN	ng.kg ⁻¹	137,9 ± 11,7	303,9 ± 29,2	612,6 ± 53,6	24,7 ± 1,7	n.d
BaPy	ng.kg ⁻¹	226,9 ± 34,1	n.d	298,2 ± 14,2	26,8 ± 1,5	n.d
Ipy	ng.kg ⁻¹	278,1 ± 38,5	n.d	n.d	n.d	n.d
DBA	ng.kg ⁻¹	94,2 ± 12,0	n.d	n.d	n.d	n.d
Bpér	ng.kg ⁻¹	378,0 ± 28,2	n.d	n.d	n.d	n.d
Σ 14 HAP	ng.kg ⁻¹	4023,6 ± 102,3	7613,7 ± 210,3	6878,9 ± 184,6	2303,4 ± 89,6	2283,7 ± 149,8

Seul les 14 HAP ont pu être analysés pour le sédiment de Marseille présentant cependant des niveaux de contamination élevés en HAP. Principalement, la quantification a pu être réalisée pour les composés avec un $K_{ow} < 6,04$ (BaPy). Pour le sédiment d'Evry, présentant les plus faibles taux de contamination en HAP, la quantification a pu être réalisée jusqu'au pyrène. Le cumul des fractions pour un rapport L/S de L.kg⁻¹ permet généralement de comparer les valeurs obtenues à des seuils de référence pour la valorisation des matériaux selon un scénario défini. Cependant pour le cas des HAP, et plus généralement des contaminants organiques, il n'existe pas de valeurs de références qui permettent de statuer sur l'impact du déchet à valoriser. Par exemple dans le guide SETRA « Acceptabilité de matériaux alternatifs en techniques routières », les concentrations en composés organiques et en matière organique sont des critères d'acceptabilités, mais seulement sur la concentration totale. Comme nous l'avons évoqué précédemment, la prise en compte de la

concentration totale pour les contaminations organiques hydrophobes est une approche très majorante. Malgré cela, ce guide prévoit la possibilité de réaliser une étude spécifique qui permet d'identifier et de calculer l'impact potentiel sur les eaux souterraines. L'objectif est de déterminer le relargage en sortie d'un ouvrage (terme source) permettant de respecter une qualité donnée des eaux souterraines en aval hydraulique de cet ouvrage (terme impact). L'intérêt et l'utilisation des valeurs obtenues par les colonnes de percolation dans le cadre d'une valorisation des sédiments « contaminés » sont détaillés dans le Chapitre VI § 6.

Hormis le cadre de l'utilisation des valeurs pour la définition de l'impact potentiel, les colonnes ont pu mettre en évidence que les quantités relarguées par les cinq sédiments sont très faibles relativement aux teneurs totales. Le Tableau 6-3 présente le pourcentage extrait pour un rapport L/S cumulé de 10 L.kg⁻¹.

Tableau 6-3 : Pourcentage percolé (L/S =10 L.kg⁻¹) des HAP pour les cinq sédiments en anaérobiose.

Composé	Unité	Pourcentage extrait à L/S=10				
		Marseille	Dunkerque	Lens	NB	Evry
Naph	%	0,098	1,573	0,21	0,021	1,209
ACNY	%	0,056	0,097	0,05	0,032	0,159
ACN	%	0,027	0,14	0,063	0,013	0,198
F	%	0,027	0,102	0,027	0,009	0,171
Ph	%	0,008	0,035	0,01	0,004	0,101
An	%	0,021	0,081	0,036	0,011	n.d
Fl	%	0,005	0,028	0,013	0,003	0,121
Py	%	0,006	0,029	0,016	0,005	0,037
Chr	%	0,006	0,057	0,021	0,01	< LQ
BaAN	%	0,005	0,043	0,009	0,001	< LQ
BaPy	%	0,005	< LQ	0,008	0,001	< LQ
Ipy	%	0,007	< LQ	< LQ	0,001	< LQ
DBA	%	0,015	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ
Bpér	%	0,012	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ

< LQ : Inférieures aux limites de quantification

Mis à part le naphthalène des sédiments de Dunkerque et d'Evry, les quantités en contaminant percolés sont inférieures à 1,6 % de la quantité totale dans les sédiments. Pour les sédiments de Marseille et de

NB, les quantités sont toujours inférieures à 0,1 % des teneurs totales en phase solide, alors que pour le sédiment de Lens seul le naphthalène dépasse ce niveau. Les sédiments d'Evry puis de Dunkerque présentent globalement les taux d'extraction à l'eau les plus élevés pour un cumul des fractions. Ceci concorde avec les plus faibles valeurs de K_d (rapport concentration en phase solide / concentration en phase liquide) pour les sédiments Dunkerque puis à Evry (Chapitre V) ou encore, les plus fortes concentrations en HAP dans les eaux porales (de l'ordre du ng.L^{-1}).

A notre connaissance, il n'existe pas d'études présentant des essais de percolation sur des sédiments dragués et contaminés pour les contaminants organiques. Cependant, il existe quelques études sur l'émission des HAP par des essais sur colonne pour des sols historiquement contaminés (Enell *et al.*, 2004 ; Roskam et Comans, 2009 ; Zand *et al.*, 2010 ;) et par dopage (Kim et Osako, 2003). Dans les deux cas, les quantités émises varient du ng.kg^{-1} au $\mu\text{g.kg}^{-1}$. Enell *et al.* (2004) ont montré que sur des sols anciennement contaminés, les quantités extraites variaient de 0,16 % (pyrène) à 1,84 % (fluorène) pour un ratio de L/S de 700 L.kg^{-1} . Cependant, selon les auteurs les faibles quantités extraites sont potentiellement liées aux débits élevés qui ne permettraient pas l'atteinte de l'équilibre. La percolation a été menée jusqu'à un rapport L/S très élevé. Cette étude conclut sur le fait que les sites anciennement contaminés par des HAP présenteraient de très faibles risques environnementaux par le fait que les HAP, composés hydrophobes, sont très peu mobilisables par l'eau et peu très peu disponibles. Des résultats similaires ont été obtenus par Roskam et Comans (2009). Selon ces auteurs, pour un ratio L/S de 20 L.kg^{-1} , les quantités extraites pour les HAP avec deux et trois cycles aromatiques et plus ne dépassent pas respectivement 1,5 et 0,1 % de la contamination totale.

Les résultats des percolations sur les cinq sédiments pour quelques HAP (5) sont présentés par la Figure 6-9.

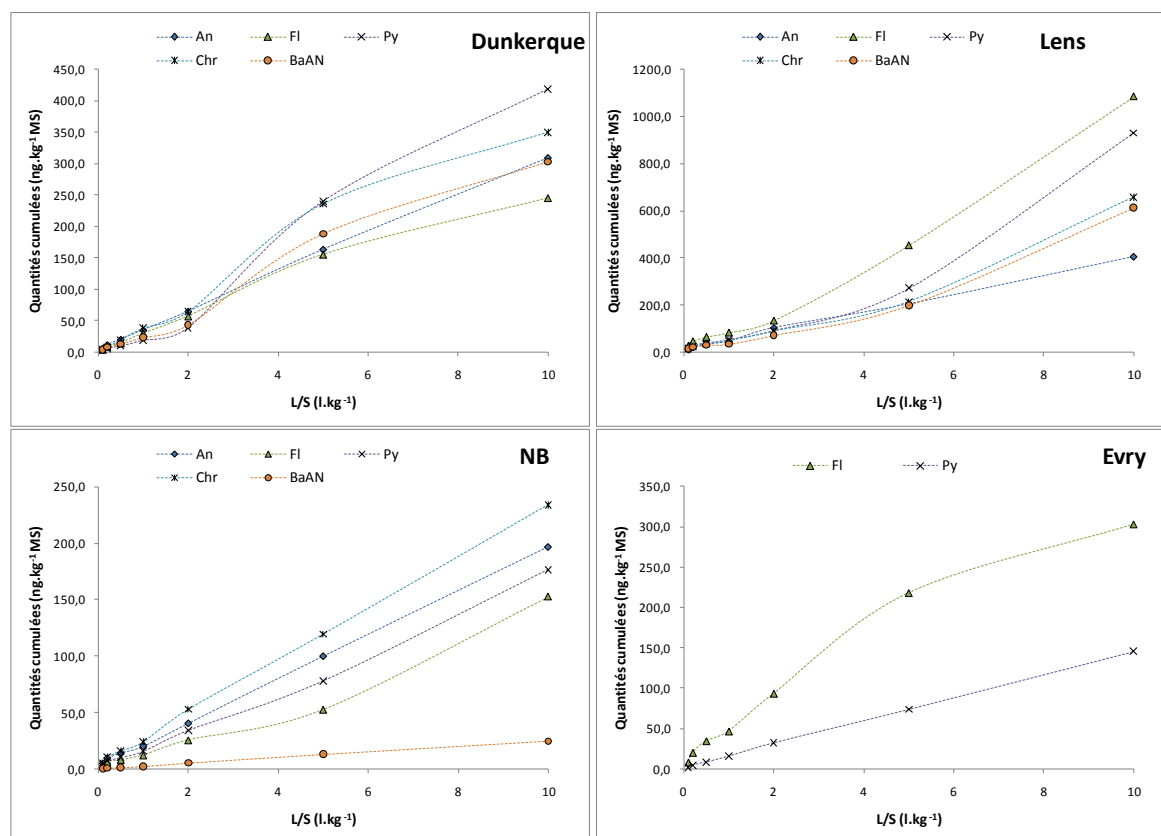


Figure 6-9 : Emission en quelques HAP des cinq sédiments sur colonne de percolation, exprimée en quantité cumulée selon le rapport L/S.

Les sédiments fluviaux présentent des tendances similaires. En effet, avec l'augmentation du rapport L/S, les quantités cumulées extraites semblent augmenter de manière croissante jusqu'au rapport L/S de 2. A partir de ce rapport, les quantités émises sont de plus en plus élevées. Cette tendance observée ne correspond ni au cas n°1 et ni au cas n°2 cité précédemment. En effet, un autre mécanisme que la dissolution semble intervenir. Pour ce qui est des sédiments de Marseille, Dunkerque et Evry, les quantités augmentent de façon croissante (L/S=5) pour diminuer au L/S de 10. Pour ces trois sédiments, les tendances observées s'apparenteraient plus au cas n°2 de la Figure 6-5. En termes d'évolution des quantités émises au cours du temps, les sédiments fluviaux pourraient à long terme émettre des quantités de plus en plus importantes en vue des figures présentées. Par opposition, les quantités émises pour les trois autres sédiments diminueraient avec le temps malgré un sursaut au niveau du L/S=2.

Afin d'expliquer plus finement les résultats obtenus, nous allons nous intéresser plus précisément aux concentrations et à l'émission de la MOD.

3.3.1.1.3. Relation avec la matière organique dissoute

Les concentrations de la MOD et de ses différentes fractions sont présentées dans la Figure 6-10.

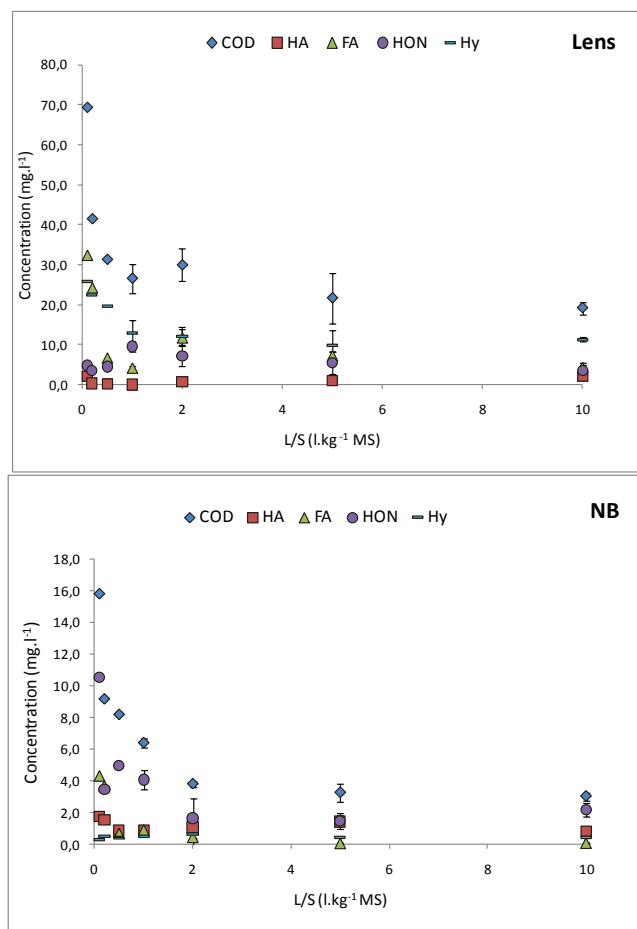


Figure 6-10 : Evolution des concentrations en carbone organique dissous (COD), acides humiques (HA), acides fulviques (FA), composés hydrophobes neutres (HON) et composés hydrophiles (Hy) dans les percolats en fonction des rapports L/S pour le sédiment de NB et de Lens.

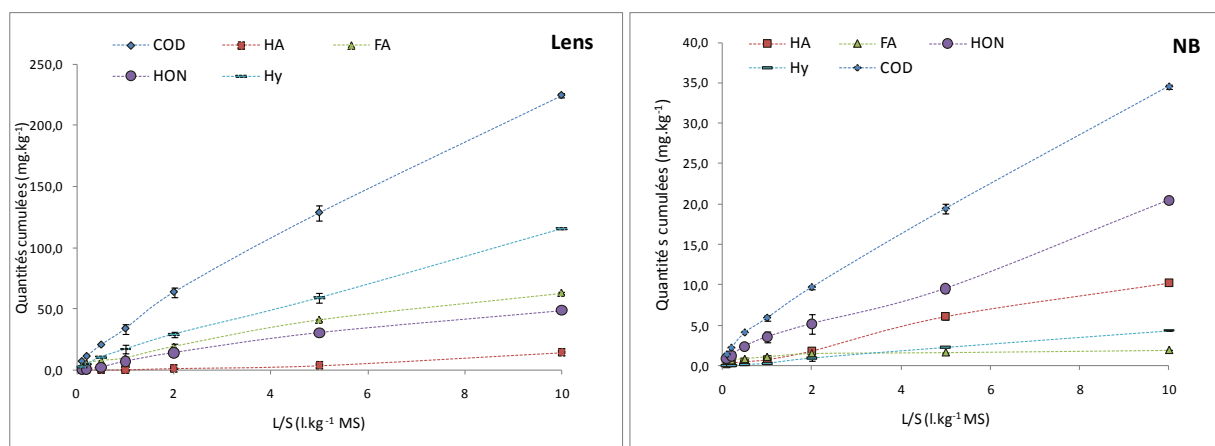


Figure 6-11 : Evolution des quantités en carbone organique dissous (COD), acides humiques (HA), acides fulviques (FA), composés hydrophobes neutres (HON) et composés hydrophiles (Hy) dans les percolats en fonction des rapports L/S pour le sédiment de NB et de Lens.

Le bilan massique ($\text{COD} = \sum \text{HA, FA, Hy, HON}$) est compris entre 86 et 121 %. La concentration globale en COD diminue pour tous les sédiments avec le rapport L/S comme présentés à la Figure 6-10, pour le cas des sédiments de Lens et de NB. Cette tendance est observée pour les composés hydrophiles (Hy), les acides fulviques (FA) et la matière organique dissoute neutre hydrophobe (HON). Cependant, les acides humiques (HA) ont une concentration croissante avec le rapport L/S, sauf pour le sédiment de Dunkerque. Malgré l'augmentation de cette fraction, les concentrations en HA sont faibles, de $0,22 \text{ mg.L}^{-1}$ (Dunkerque) à $3,76 \text{ mg.L}^{-1}$ (Marseille). L'évolution de la teneur en HA semblerait être liée à l'augmentation du pH au cours de la percolation ($\Delta\text{pH} = 0,2$ à $0,4$ unité pH) pour les sédiments de Marseille, Lens, NB et Evry mais également à la diminution de la conductivité (Annexe V).

Comme discuté dans le paragraphe 1, le COD vectorise les composés hydrophobes. Les corrélations entre les différentes fractions (COD, HA, FA, HON, Hy) et les teneurs en contaminants ont été recherchées (logiciel XLStat, test de corrélation de Pearson au seuil de signification de 0,05). Les résultats sont présentés dans le Tableau 6-4 ($p = 0,05$).

Tableau 6-4 : Résultats des tests de corrélations entre les concentrations en HAP et en COD et HA.

	Log K _{ow}	COD	HA	FA	HON	Hy
Naph	3,37	-	-	-	-	-
ACN	3,92	-	-	-	Oui	-
ACNY	4,07	-	-	-	Oui	-
F	4,18	-	-	Oui	Oui	-
Ph	4,46	-	-	-	Oui	-
An	4,54	Oui	-	-	Oui	-
Py	5,18	Oui	Oui	-	-	-
Fl	5,22	Oui	Oui	-	-	-
BaAN	5,61	Oui	Oui	Oui	-	-
Chr	5,91	Oui	Oui	-	-	-
BaPy	6,04	Oui	Oui	-	-	-

Quelques résultats de corrélations positives avec le COD et les HA sont présentés dans la Figure 6-12 pour quelques HAP.

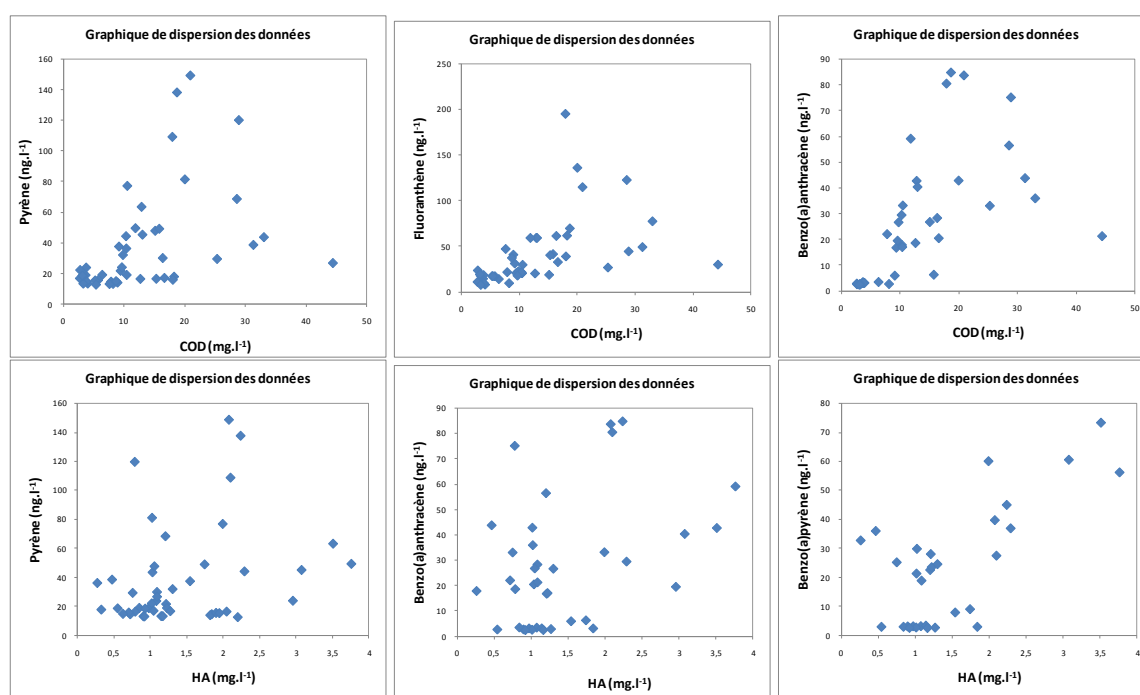


Figure 6-12 : Quelques résultats de corrélation entre les concentrations en HAP et les concentrations en COD et en HA dans les percolats.

Selon les tests de corrélations réalisés, il semblerait qu'il existe un lien entre le carbone organique dissous et la concentration pour quelques contaminants. Dans le cas du COD, les corrélations sont

significatives à partir des composés avec un $\log K_{ow} > 4,46$. Le COD, selon la norme ISO/TC 12782-5 est la résultante de plusieurs fractions, HA, FA, HON et Hy, séparée selon un protocole opérationnel. Les tests statistiques montrent qu'il est possible d'aller plus loin dans l'interprétation des résultats. En effet, selon les résultats, les corrélations sont significatives entre les contaminants avec un $\log K_{ow} > 5,22$ et les acides humiques (HA). La présence et l'augmentation des HA dans les percolations seraient en partie responsables de l'augmentation des concentrations en HAP ($\log K_{ow} > 5,22$) pour les rapports $L/S > 2$. La fraction HA est considérée comme la fraction la plus hydrophobe de la MOD (Barber *et al.*, 2001 ; Imai *et al.*, 2001). Egalement, des corrélations positives ont été observées avec la fraction HON et les HAP les plus légers ($3,37 < \log K_{ow} < 5,22$). La teneur en fluorène et benz [a]anthracène est également corrélée avec les teneurs en acides fulviques.

Le COD est la résultante d'un ensemble de molécules hétérogènes qui peut différer d'un matériau à l'autre. Comme dans la phase solide, il se peut que les contaminants soient sorbés sur différents types de matériaux (MOA, BC et hydrocarbures). Ainsi, le fluorène serait potentiellement sorbé sur la fraction HON et FA tandis que le benz [a]anthracène serait majoritairement sorbé sur les HA et sur les HON.

Selon certains auteurs (Kukkonen et Oikari, 1991 ; Akkanen *et al.*, 2001), les HAP seraient vectorisées par la fraction d'acides hydrophobes (HA et HON).

3.3.1.2. Concentration et quantité de PCB émises dans les percolats

Les concentrations ont été mesurables seulement pour le sédiment contaminé de Marseille. Des concentrations en PCB ont été observées pour quelques éluats des sédiments très faiblement contaminés de Dunkerque, de Lens et de NB à des concentrations inférieures aux limites de quantification.

Les concentrations des quelques PCB analysés pour le sédiment de Marseille augmentent jusqu'au rapport $L/S = 5 \text{ L.kg}^{-1}$ puis diminuent pour le PCB 118, 153 et 138 (Figure 6-13). Il ne s'agit pas de l'épuisement d'un pool soluble, et il n'y a pas initialement de décroissance à partir d'une concentration élevée, comme c'était le cas pour les HAP. Un mécanisme de solubilisation semble à l'œuvre, qui culmine à $L/S = 5 \text{ L.kg}^{-1}$. Les concentrations mesurées sont très supérieures aux concentrations dissoutes mesurées par capteur passif (voir plus loin). L'émission des PCB est donc nettement distincte de celle des HAP.

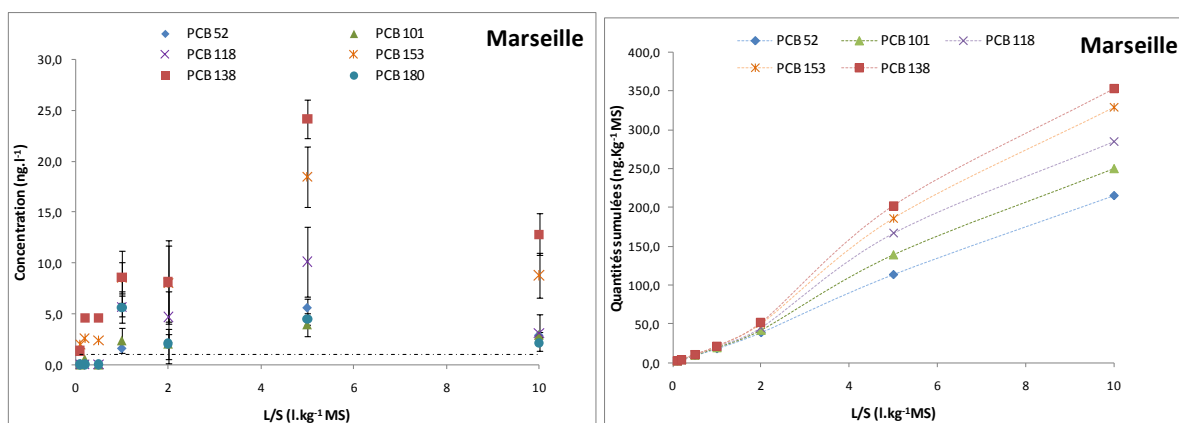


Figure 6-13 : Concentrations et quantité en cinq PCB émis en percolation pour le sédiment de Marseille.

Le Tableau 6-5 présente les quantités cumulées et le pourcentage extrait au rapport L/S de 10 L.kg⁻¹.

Tableau 6-5 : Quantités cumulées et pourcentage extrait en PCB du sédiment de Marseille pour le rapport L/S de 10.

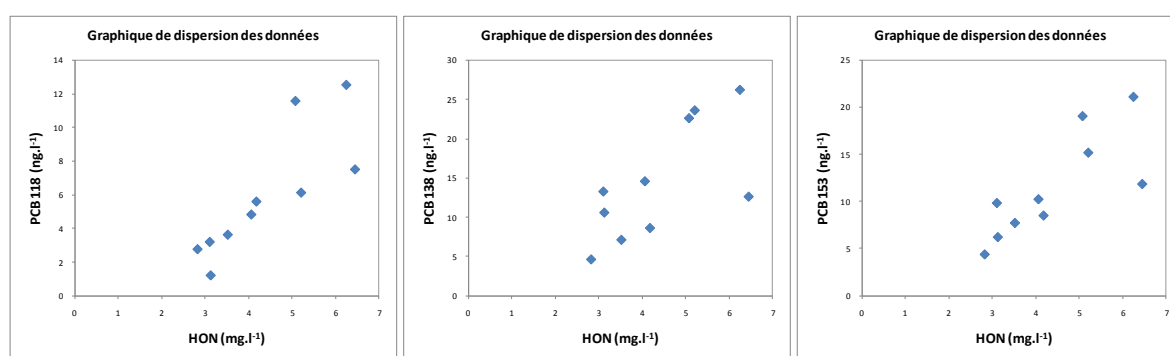
Composés	Unité	Quantités cumulées (L/S=10)	Unité	Pourcentage extrait à L/S=10
		Marseille		Marseille
PCB 28	ng.kg ⁻¹	< LQ	%	< LQ
PCB 52	ng.kg ⁻¹	5,1 ± 0,8	%	0,002
PCB 101	ng.kg ⁻¹	5,7 ± 1,12	%	0,001
PCB 118	ng.kg ⁻¹	5,3 ± 0,6	%	0,001
PCB 153	ng.kg ⁻¹	14,1 ± 1,3	%	0,001
PCB 138	ng.kg ⁻¹	68,3 ± 4,3	%	0,009
PCB 180	ng.kg ⁻¹	< LQ	%	<LQ

< LQ : Inférieures aux limites de quantification

Les sédiments de Marseille présentent les concentrations les plus élevées en PCB parmi les cinq sédiments étudiés (3 530 µg.kg⁻¹ p.s.). La lixiviation a extrait au maximum 0,009 % de la quantité totale des PCB. Ainsi selon le scénario décrit précédemment, après 4 600 ans, le pourcentage extrait du sédiment serait inférieur à 0,01 % pour des quantités cumulées maximales de 68,3 ng.kg⁻¹. Les quantités extraites sont donc très faibles. Comme pour les HAP, il n'existe pas de valeurs de référence pour statuer sur l'impact potentiel d'une émission en PCB. Les tests de corrélation (test de corrélation de Pearson au seuil de 0,05) entre les concentrations en PCB et le COD, les HA, FA, HON et Hy sont présentés dans le Tableau 6-6.

Tableau 6-6 : Résultats des tests de corrélation entre les concentrations en PCB et les concentrations en COD et son fractionnement (HA, FA, HON, Hy) pour le sédiment de Marseille ($p = 0.05$).

	Marseille					
	LogK _{ow}	COD	HA	FA	HON	Hy
PCB 52	6,09				Oui	
PCB 101	6,5				Oui	
PCB 118	6,57				Oui	
PCB 153	7,25				Oui	
PCB 138	7,5				Oui	

**Figure 6-14 : Représentation des résultats des tests de corrélation entre les concentrations en PCB 118, 138 et 153 et la concentration en HON dans les percolats (Sédiment de Marseille).**

Les concentrations en PCB percolées semblent être liées à la présence de la matière organique hydrophobe neutre HON. Des résultats comparables ont été obtenus par Kukkonen *et al.* (1990). Les substances neutres hydrophobes sont faiblement aromatiques et regroupent les composés hydrocarbures, détergent et pigments en phase dissoute.

Ainsi il est intéressant de faire un parallèle entre les résultats des coefficients de partage liquide/solide et les corrélations obtenues par les essais de percolation. En effet, dans le Chapitre V, nous avons montré que les PCB sont fortement liés (entre 30 et 60 %) aux hydrocarbures sur la fraction solide. Ainsi, il est possible d'émettre l'hypothèse que les PCB associés aux HCT sur solide peuvent être associés en phase liquide aux hydrocarbures dissous et ainsi être vectorisés (voir § 3.2.1.3).

En conclusion, les HAP les plus légers ($3,37 < \log K_{ow} < 5,22$) et les PCB sont corrélés à la fraction organique hydrophobe neutre HON. Les HAP avec un $\log K_{ow} > 5,22$ sont corrélés à la fraction acides humiques (HA). L'interaction hydrophobe est donc principalement responsable de la sorption

des COH. Ces résultats concordent avec Kukkonen *et al.* (1990), qui montre que les HAP et les PCB sont associés à différentes fractions de la MOD.

3.3.1.3. Concentration et quantité d'HCT émises dans les percolats

Les concentrations et quantités émises dans les percolats en C_{10} - C_{40} pour les sédiments étudiés sont présentées par la Figure 6-15. Les concentrations en hydrocarbures (C_{10} - C_{40}) en phase solide dans les sédiments étudiés varient de 3 170 (Dunkerque) à 9 580 (Lens) mg.kg^{-1} . Malgré des concentrations très élevées qui sont supérieures au seuil des installations de stockage de déchet inerte (500 mg.kg^{-1}), les concentrations en HCT retrouvées dans les percolats sont très faibles, de l'ordre de la centaine de $\mu\text{g.L}^{-1}$.

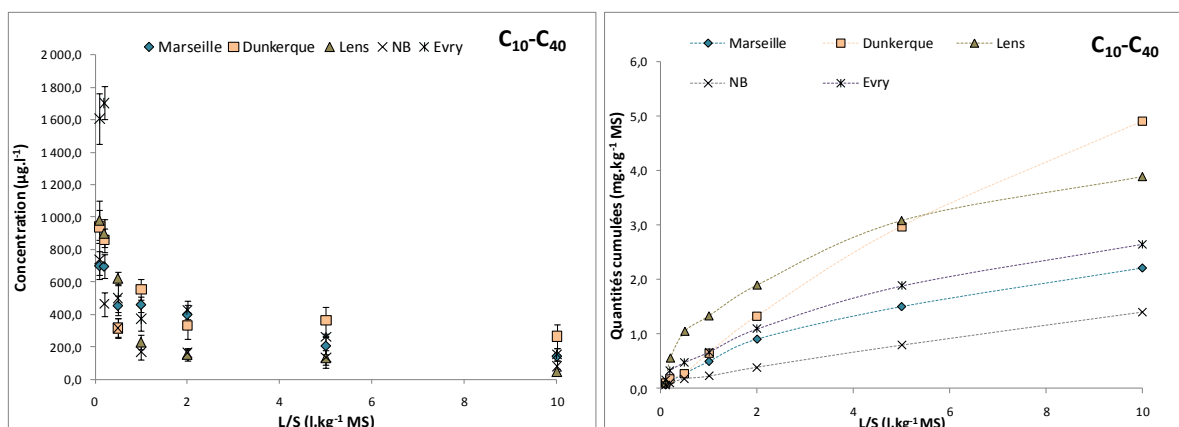


Figure 6-15 : Concentrations et quantités émises en HCT par les cinq sédiments en fonction du rapport L/S.

Les concentrations sont initialement élevées, comme les HAP, et diminuent avec l'augmentation du rapport L/S (Figure 6-15). Les quantités cumulées émises pour les cinq sédiments sont proportionnelles (Evry, Dunkerque) ou moins que proportionnelles jusqu'à $L/S = 2 \text{ L.kg}^{-1}$ (Marseille, Lens, NB) au volume écoulé, ce qui traduit un appauvrissement d'une première fraction soluble ou vectorisée et/ou un état de non-équilibre (cas n° 2, concentrations contrôlées par la disponibilité).

Les quantités extraites rapportées aux concentrations initiales dans les sédiments sont très faibles pour tous les sédiments ($< 5 \text{ mg.kg}^{-1}$ pour un cumul des fractions jusqu'au rapport L/S de 10 L.kg^{-1} – cf. Tableau 6-7), soit 0,02 à 0,15 fois la quantité présente dans le sédiment. Ces résultats sont cohérents avec le fait que les HCT présents sont très largement maturés (vieillis). Les composés principalement

présents sont de hauts poids moléculaires ($> C_{20}$). Ces matériaux anciens de fonds de cours d'eau ou de bassin sont des molécules peu solubles et très fortement attachées au matériel sédimentaire, et récalcitrantes à la biodégradation. De nouveau, il apparaît essentiel d'évaluer le degré de contamination d'un matériau au sens de l'émission plutôt qu'en considérant une pollution totale (sur solide).

Tableau 6-7 : Quantités cumulées et pourcentage extrait en HCT pour les cinq sédiments pour le rapport L/S de 10.

Sédiment	Unité	Quantité cumulée (L/S=10)	Unité	Pourcentage extrait à L/S=10
Marseille	mg.kg ⁻¹	2,20 ± 0,13	%	0,04
Dunkerque	mg.kg ⁻¹	4,90 ± 1,10	%	0,15
Lens	mg.kg ⁻¹	3,89 ± 0,03	%	0,04
NB	mg.kg ⁻¹	1,39 ± 0,45	%	0,02
Evry	mg.kg ⁻¹	2,65 ± 0,14	%	0,06

3.3.1.4. Comparaison des valeurs obtenues par les percolations et par les échantillonneurs passifs

Afin de vérifier l'hypothèse d'un transport colloïdal pour les HAP et les PCB, nous proposons de comparer les concentrations solubles mesurées avec les échantillonneurs passifs avec les concentrations totales mesurées dans la première fraction de percolation. En effet, dans le cas idéal et sans transport colloïdal, à l'équilibre, les concentrations dans les colonnes de percolation devraient être égales aux concentrations en composés dissous (observées par LDPE à l'équilibre). En réalité, les essais de percolations sont des essais dynamiques qui ne permettent pas l'obtention de l'équilibre entre les phases solides et le flux d'eau entrant pour les COH hormis pour les premières fractions (temps d'équilibrage de 72 heures avant le début des essais).

3.3.1.4.1. Cas des HAP

Les concentrations obtenues par LDPE et par les premières fractions (L/S=0,1) des essais de percolations pour les sédiments étudiés sont présentées dans la figure 5-16.

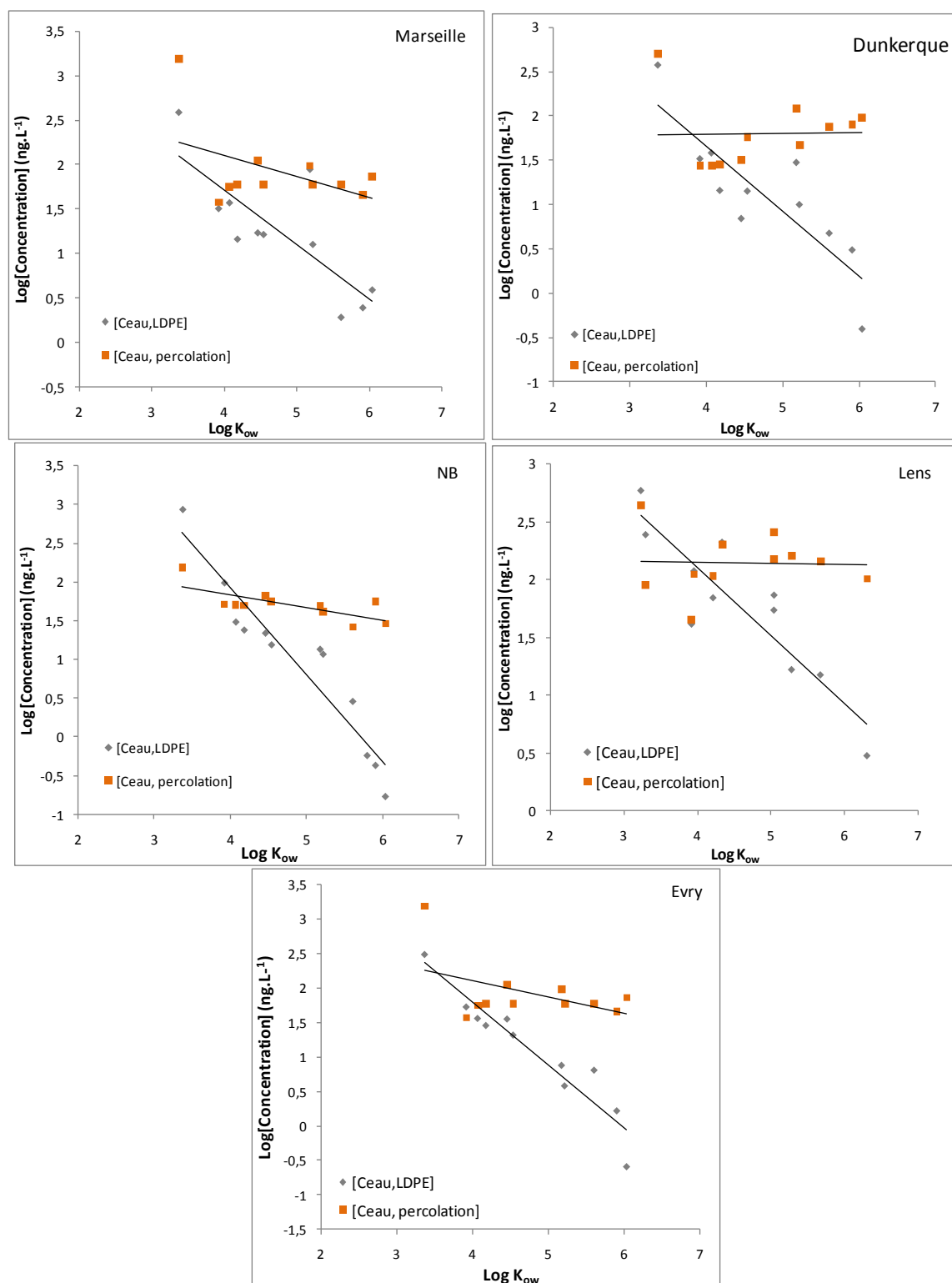


Figure 6-16 : Comparaison des concentrations obtenues par LDPE ([C_{ceau,LDPE}]) et par percolation ([C_{ceau, percolation}]) pour les HAP. Les valeurs pour les essais de percolation sont issues de la première fraction (L/S=0,1 L.kg⁻¹).

Les concentrations dans les eaux des percolats sont supérieures à très supérieures aux concentrations dissoutes « vraies » mesurées par les échantillonneurs passifs, pour les HAP avec des $\log K_{ow} > 4$. Ainsi plus un composé est hydrophobe, plus la concentration dissoute s'écarte de concentration des essais de percolation, ce qui prouve le rôle dominant de la fraction colloïdale pour les composés hydrophobes.

3.3.1.4.2. Cas des PCB

La comparaison des concentrations en PCB obtenues avec les échantillonneurs passifs et par les percolations est présentée dans la Figure 6-17 pour le sédiment de Marseille. Les concentrations dans les percolats pour les autres sédiments sont inférieures aux limites de quantification.

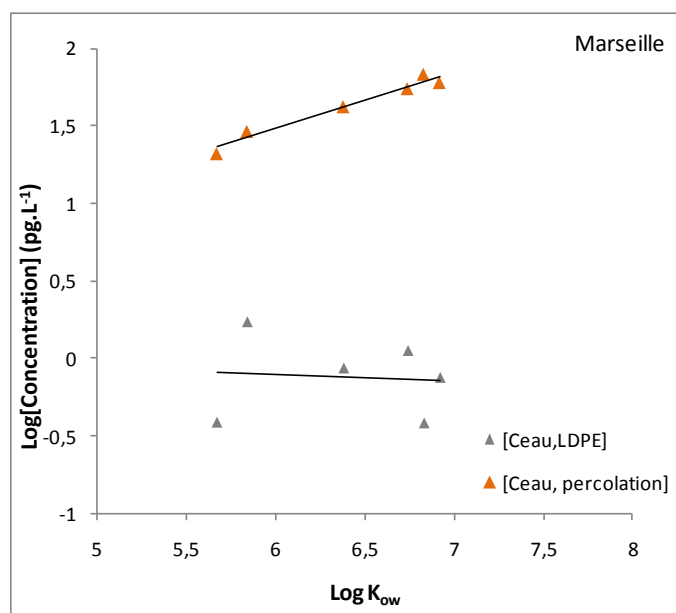


Figure 6-17 : Comparaison des concentrations dans l'eau poreuse obtenues par LDPE ([C_{eau,LDPE}]) et par percolation ([C_{eau, percolation}]) pour les PCB. Les valeurs pour les essais de percolation sont issues de la première fraction (L/S=0,1 L.kg⁻¹).

Les PCB percolables sont présents à des concentrations 30 fois plus importantes qu'à l'état dissout. Ainsi, selon la Figure 6-17, l'utilisation des valeurs obtenues par K_d sous-estime la concentration effective après une lixiviation des sédiments. Ces résultats sont cohérents avec les tests de corrélation.

3.3.1.5. Implication en termes d'étude d'impact

En termes d'évaluation des risques, l'utilisation des K_d pour prédire l'émission semble obsolète pour les HAP avec des $\log K_{ow} > 4$ sauf dans le cas du naphthalène et de l'acénaphthylène pour les sédiments de Lens et de NB ($[C_{eau,LDPE}] > [C_{eau,percolation}]$). De manière plus générale, les concentrations obtenues par K_d sous-estiment les concentrations dans les éluats de plusieurs ordres de grandeur, spécialement dans le cas des HAP de hauts poids moléculaires. Or ceux sont principalement les molécules à hauts poids moléculaires qui sont considérées comme problématiques. En effet, selon l'arrêté du 11 janvier 2007 pour les eaux destinées à la consommation humaine, deux valeurs sont à respecter pour les HAP :

- La somme du benzo[*b*]fluoranthène, benzo[*k*]fluoranthène, du benzo[*g,h,i*]pérylène et de l'indéno[1,2,3-*c,d*]pyrène doit être inférieure à 100 ng.L⁻¹ ;
- Et la concentration en benzo[*a*]pyrène doit être inférieure à 10 ng.L⁻¹.

Ces molécules ont des $\log K_{ow}$ supérieurs à 5. Afin de s'assurer de l'émission, la meilleure solution reste toujours l'analyse. Pour ce qui est des PCB, il n'existe aucune valeur réglementaire fixant le risque pour l'homme.

Le K_d est généralement obtenu par calcul. Le carbone organique total f_{CO} est multiplié par un coefficient de partage K_{CO} (Schwarzenbach *et al.*, 2003). Pour les sédiments, il a été remarqué que cette régression $K_d = f_{CO} * K_{CO}$ définie par Karickhoff *et al.* en 1979 sous-estime de 1 à 2 unités logarithmiques les coefficients de partage et les concentrations en contaminants dissous (Cornelissen *et al.*, 2005b ; Allan *et al.*, 2012). Cette relation, toujours utilisée pour l'émission et le transport des contaminants organiques, est majorante pour les HAP (Figure 6-18) et minorante pour les PCB (Figure 6-19) dans le cas des sédiments.

Cependant, pour les PCB, l'utilisation du K_d modélisé par l'équation de Karickhoff s'avère être insuffisante pour estimer l'émission des PCB comme illustrée par la figure 6-19.

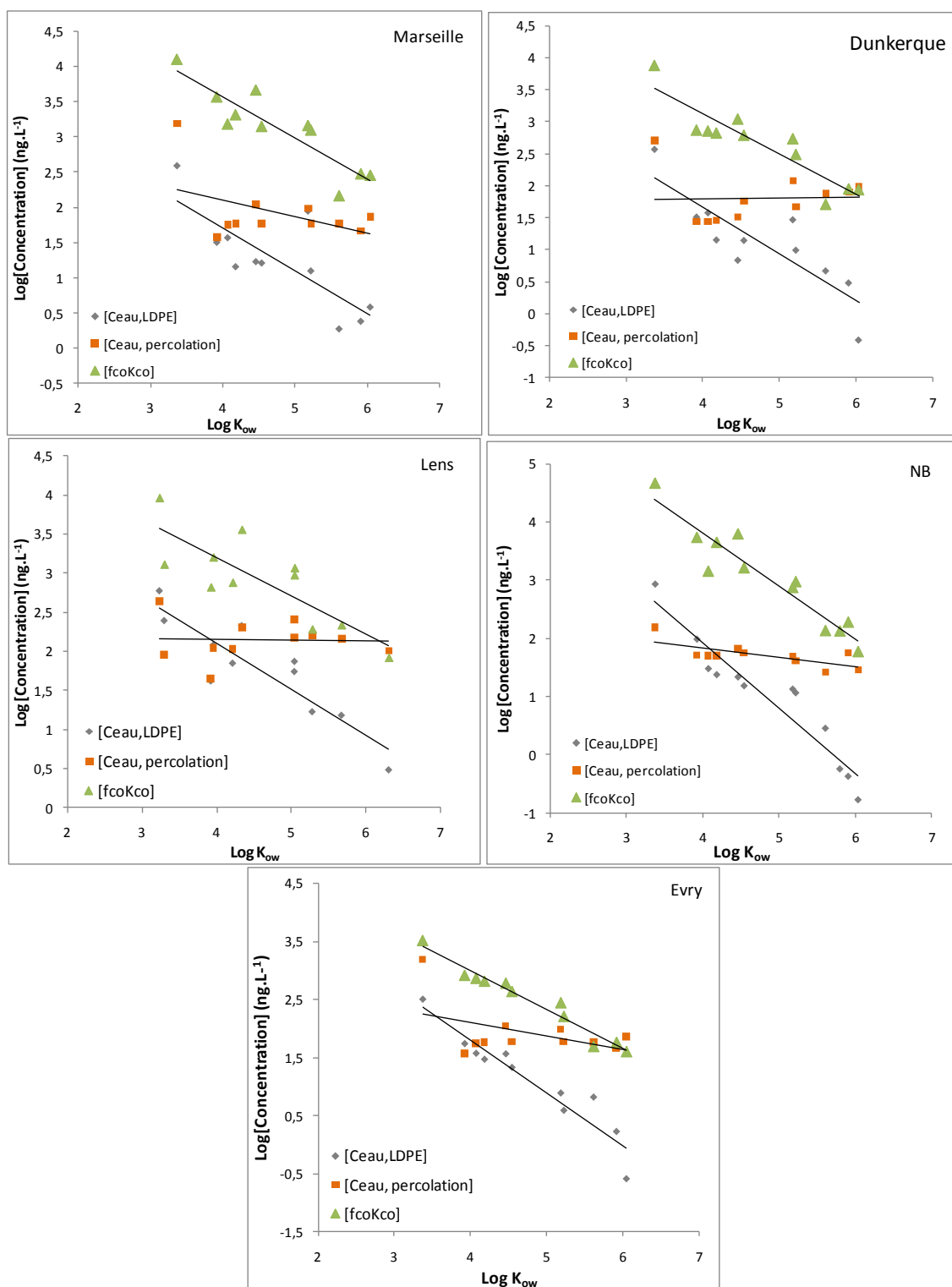


Figure 6-18 : Comparaison des concentrations dans l'eau porale obtenues par LDPE ($[C_{\text{eau,LDPE}}]$) et par percolation ($[C_{\text{eau, percolation}}]$) et par modélisation selon l'équation de Karickhoff ($[f_{\text{co}}K_{\text{co}}]$) pour les HAP.

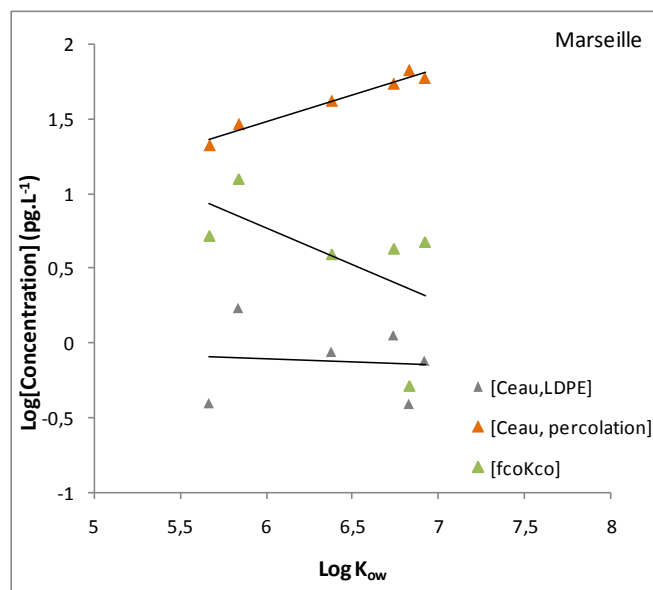


Figure 6-19 : Comparaison des concentrations dans l'eau poreuse obtenues par LDPE, par percolation et par modélisation selon l'équation de Karickhoff pour les PCB.

3.3.2. Résultats des percolations sur les sédiments maturés

Les sédiments maturés sont les sédiments maintenus à une teneur en eau entre 40 et 60 % de leur capacité de rétention durant 18 mois. Les essais ont été réalisés sur les sédiments de Marseille, de Lens et d'Evry. Entre 1,5 kg (Lens) et 2,2 kg (Marseille) de matière sèche de sédiments maturés ont été utilisés pour les essais. Le mode opératoire est identique aux essais de percolation sur sédiment frais (NF CEN/TS 14405). Les éluats ont été collectés en sept fractions correspondant à des L/S cumulés de 0.1; 0.2; 0.5; 1; 2; 5; 10 L.kg⁻¹ de masse sèche.

Les résultats pour les HAP, les PCB et les HCT sont groupés dans cette partie afin d'alléger le document. De manière identique aux colonnes de percolation sur sédiment frais, les concentrations obtenues diminuent en fonction du rapport L/S comme illustrées pour quelques HAP (Sédiment de Marseille et de Lens) par la Figure 6-20.

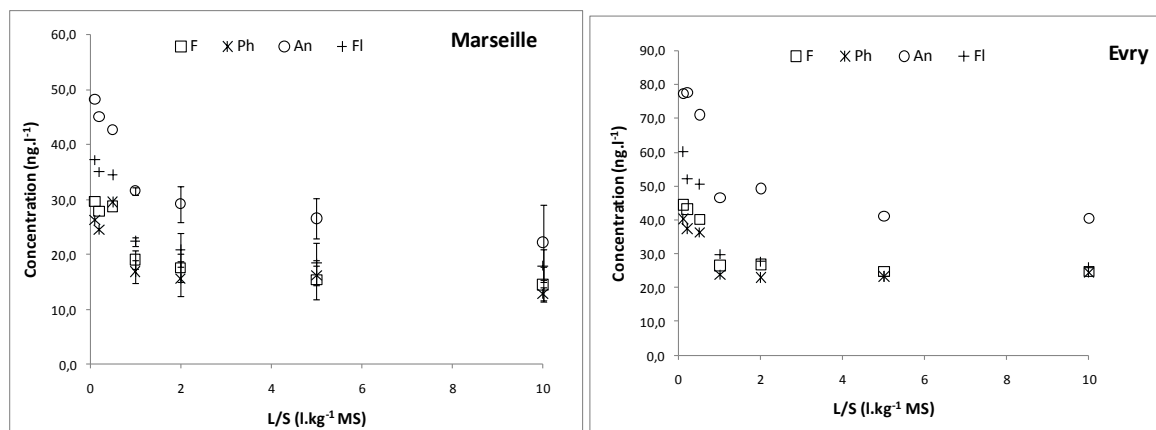


Figure 6-20 : Concentrations en HAP en fonction du rapport L/S pour les HAP. Essais réalisés sur les sédiments maturés.

Pour l'ensemble des composés et des sédiments étudiés, les concentrations et les quantités dans les percolats des sédiments maturés sont inférieures aux concentrations dans les percolats des sédiments frais. L'influence du séchage et de l'humectation a induit une réduction des quantités émises cumulées pour les HAP, les PCB et les HCT comme présenté dans le Tableau 6-8.

Tableau 6-8: Taux de réduction des quantités cumulées en HAP et en HCT après maturation des sédiments (18 mois à une teneur comprise entre 40 et 60 % de la capacité de rétention).

	Unité	Marseille	Lens	Evry
Naph	%	23,0	85,1	46,9
ACNY	%	30,3	32,5	31,2
ACN	%	20,1	60,5	37,0
F	%	32,8	54,8	28,6
Ph	%	28,1	73,6	25,7
An	%	29,9	39,8	34,1
Fl	%	33,0	87,5	13,0
Py	%	17,2	87,8	32,0
Σ 16 HAP	%	53,1	71,2	41,5
HCT	%	82,3	42,5	51,4

Les HAP sont en concentrations mesurables seulement pour les composés avec des $\log K_{ow} \leq 5,1$. Les taux de réduction des quantités émises varient de 13 à 88 % pour le fluoranthène et le naphthalène, respectivement. Le sédiment de Lens présente la plus grande diminution des concentrations. En effet, mis à part pour l'acénaphthylène et l'anthracène, la diminution des concentrations pour le reste des molécules, est supérieure à 50 %. Le taux moyen pour les HAP est de 40 %. Des résultats similaires ont été observés pour les hydrocarbures totaux. Les taux de réduction sont de 82, 42 et 51 %, respectivement pour les sédiments de Marseille, de Lens et d'Evry. Le taux moyen pour les HCT est de 60 %. Pour les PCB, les concentrations sont inférieures aux limites de quantification par les cinq sédiments.

Par opposition, les concentrations en COD augmentent. En effet, pour les rapports L/S de 0,1 L.kg⁻¹ (concentration maximale en COD), les concentrations sont multipliées par 4,7, 1,4 et 2,9, respectivement pour les sédiments de Marseille, Lens et Evry. L'augmentation du COD après des phases de séchage et d'humectation a été plusieurs fois constatée (Schaumann *et al.*, 2000 ; Loris *et al.*, 2004 ; Achard, 2013). Selon ces auteurs, la réhumidification des sédiments secs pourrait dégager des composés organiques nouvellement solubilisés après oxydation, ou bien être le résultat d'une décomposition d'organismes morts. La teneur en eau était maintenue entre 40 et 60 % de la CR au cours de nos essais, et les cycles étaient donc modérés.

Le fractionnement du COD a été effectué seulement pour l'identification des acides humiques. Les analyses effectuées n'ont pas mis en évidence la présence d'acides humiques dans les différents percolats. En effet, même pour des ratios élevés, permettant la récupération de volume important, les acides humiques n'ont pu être quantifiés. Pour les sédiments frais, les teneurs en HAP étaient corrélées aux teneurs en HA. La disparition des HA dans les éluats induit a fortiori une diminution des HAP et principalement pour les composés les plus hydrophobes. L'absence des HA peut potentiellement être liée aux changements structuraux de la matière organique et à l'augmentation de son hydrophobicité (Liu *et al.*, 2006). Selon Christ et David (1996), après séchage, la MOD est majoritairement composée par des acides hydrophiles en comparaison avec des sols constamment humides, qui favorisent la libération d'acides hydrophobes.

3.3.3. Synthèse

La percolation a été utilisée pour estimer le potentiel d'émission en COH des sédiments dragués. Malgré des solubilités aqueuses faibles, des concentrations en HAP, HCT et PCB non négligeables ont été mesurées en sortie de colonne. Cependant, les niveaux de contamination élevés en phase solide,

moins de 1 % des contaminants ont été extraits après un rapport L/S élevé de 10 L.kg⁻¹. La faible partie mobilisée est très largement gouvernée par la présence de matière organique colloïdale. En effet des corrélations, entre la teneur en acides humiques (HA) et HAP et entre les teneurs en composés organiques hydrophobes neutres (HON) et PCB L.kg⁻¹ ont été observées, et les concentrations totales observées dans la première fraction de percolation sont de 30 à 1000 fois supérieures aux concentrations dissoutes (obtenues à partir des échantillonneurs passifs). Outre le fait que ces composés sont vectorisés par des colloïdes, ces travaux ont montré que la modélisation de l'émission, par l'équation $K_d = f_{CO} * K_{CO}$ sous-estime la concentration en HAP de 10 à 100 pour les composés à faible K_{ow} et rejoint les concentrations observées pour les composés à fort K_{ow} , alors qu'à l'inverse elle sous-estime d'un facteur 3 les PCB à faible K_{ow} et d'un facteur 30 les PCB à fort K_{ow} . L'analyse doit prévaloir sur la modélisation dans le cas d'émission de colloïdes, comme c'est le cas pour les sédiments.

Le stockage de 18 mois en condition aérée et humide (cycle modéré d'humectation/séchage à une teneur en eau entre 40 et 60 % de la capacité de rétention) a permis de réduire de 50 % l'émission en HAP pour les composés les plus légers et de 100 % pour les composés avec un $\log K_{ow} > 5,1$. Les concentrations percolables en acides humiques (HA) deviennent nulles alors que les teneurs en carbone organique dissous augmentent. La spéciation de la matière organique dissoute est donc essentielle pour comprendre la mise en solution des contaminants hydrophobes. En termes de gestion des sédiments dragués, comme évoqué dans les Chapitres III et IV, la mise en dépôt sur de longues durées permettrait de réduire le risque environnemental dans le cadre d'une valorisation matière.

4. Mise en évidence d'un transport colloïdal par des essais de lixiviation

Les essais de percolation ont mis en évidence le transport colloïdal des COH. Afin de mieux comprendre les émissions de la matière organique dissoute et de son fractionnement en lien avec les concentrations observées dans les éluats, nous avons réalisé des essais de lixiviation à plusieurs pH. Ces essais ont été réalisés dans le but de répondre à deux interrogations :

- Quelle est l'influence du pH sur l'émission du COD et de ses composantes (défini par la norme ISO/TC 12782-5) et des concentrations en COH ?
- Quelles sont les parts des composés libres et associés dans l'émission totale des COH ?

4.1. Protocole expérimental

Des essais de lixiviation à différents pH ont été réalisés en s'inspirant de la norme XP CEN/TS 14429 (Caractérisation des déchets- Essais de comportement à la lixiviation : influence du pH sur la lixiviation avec ajout initial d'acide/base, 2006). Dans cet essai développé pour les éléments, l'état d'équilibre en batch est établi pour différentes valeurs de pH, par équilibre 2 jours avec du solide finement broyé. Le mode opératoire pratiqué ici est représenté à la Figure 6-21.

En moyenne 1,4 kg de sédiment humide (soit 600 g de sédiment sec) ont été introduits dans des pots en verre de 4 litres. Un volume d'eau désionisée a été ajouté afin d'obtenir un ratio L/S de 5 L.kg⁻¹. De l'acide chlorhydrique ou de la soude ont été ajoutés. La lixiviation a duré 7 jours afin d'obtenir l'équilibre entre les phases solides et liquides. Les essais ont été réalisés pour 5 valeurs de pH, couvrant la plage de pH de 3 à 12. Après agitation, les échantillons sont décantés et le surnageant est filtré avec des filtres en quartz de 0,45 µm. Le filtrat est par la suite divisé en un nombre approprié d'échantillons permettant :

- ✓ l'analyse des COH (C_{tot}) ;

- ✓ l'analyse du dissous vrai (C_{diss}) après floculation des colloïdes et décantation des floes après ajout de sulfate d'aluminium (Laor et Rebhun, 1997 ; Hawthorne i 2005b) ;
- ✓ l'analyse du COD ;
- ✓ le fractionnement du COD en HA, FA, HON et Hy.

Les essais ont été réalisés sur les cinq sédiments conservés saturés en eau.

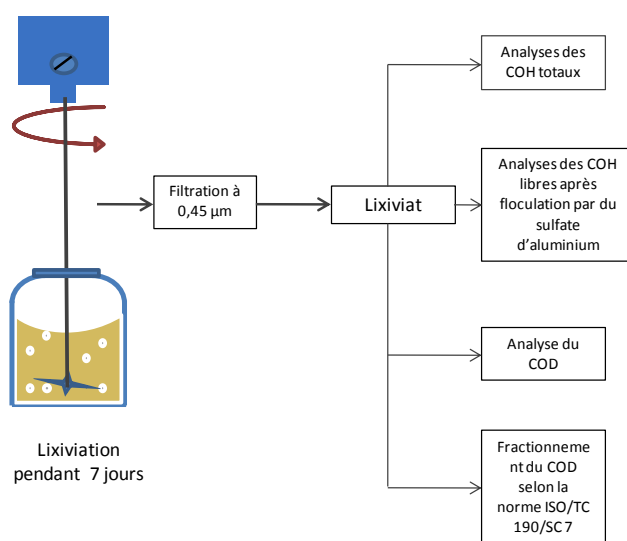


Figure 6-21: Représentation schématique du protocole utilisé pour les essais de lixiviation.

4.2. Résultats et discussion

4.2.1. Influence du pH sur l'émission du COD et des fractions HA, FA, HON et Hy

Les essais ont été réalisés pour cinq pH. Cependant, il a été difficile d'obtenir des pH identiques. En effet, les pH finaux varient de 3,6 (Evry) à 11,4 (Marseille). Il a été difficile d'atteindre des pH inférieurs à 5,4 pour les sédiments marins suite aux grandes quantités de carbonates présents. La Figure 6-22 présente l'émission du COD et des fractions associées pour le sédiment de Marseille, de NB et d'Evry pour 5 pH.

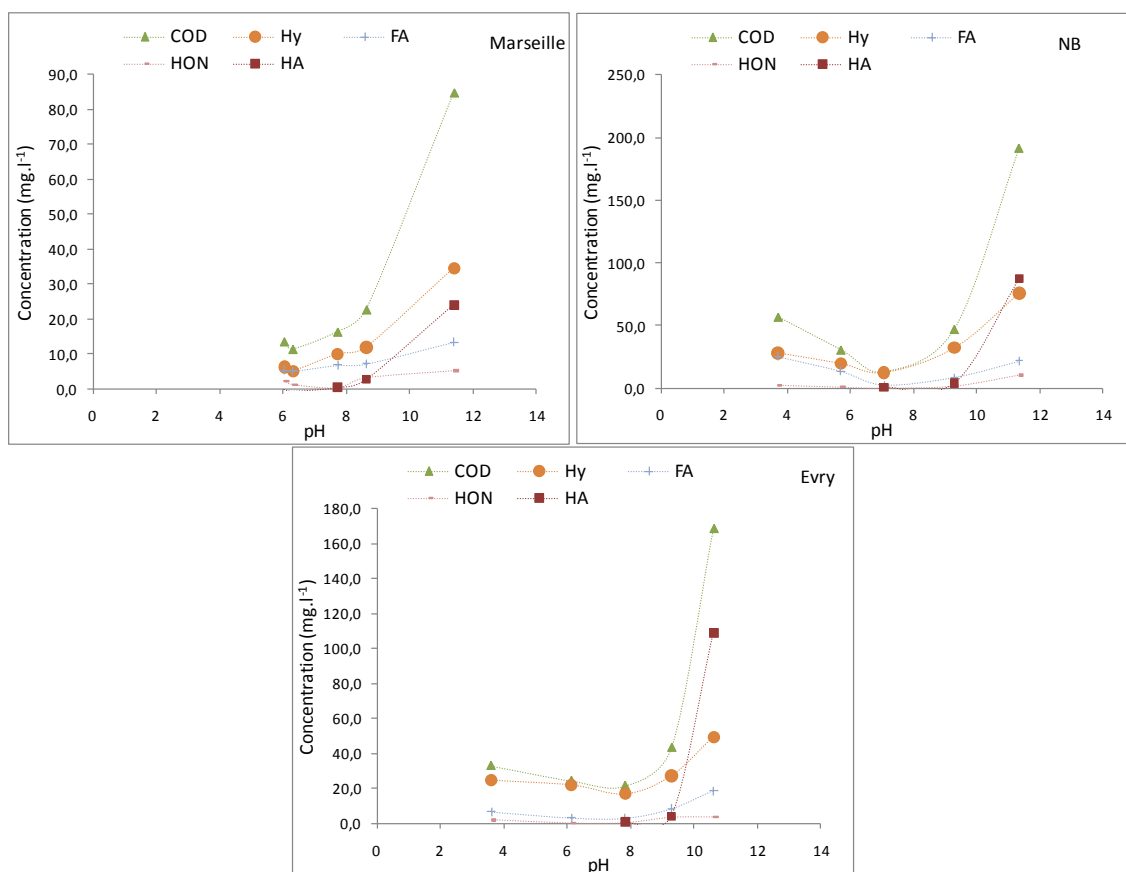


Figure 6-22 : Concentrations dans les lixiviats en COD et de son fractionnement en HA, FA, HON, Hy selon les pH testés pour les sédiments de Marseille, de NB et d'Evry (le pH central est le pH naturel du sédiment).

Malgré l'obtention de pH finaux différents, l'émission du COD est comparable pour les 5 sédiments étudiés (dont 2 non présentés dans la Figure 6-22). Le pH central correspond au pH naturel sans ajout de base ou d'acide. L'émission de COD apparaît être minimale pour ce pH. Les concentrations en COD, HON, Hy et HA à $\text{pH} < 6$ et > 8 sont supérieures aux concentrations au pH naturel. Les teneurs les plus élevées sont obtenues pour le pH le plus basique. Des résultats comparables ont été obtenus par Achard (2013). Ainsi les concentrations en COD à pH acides sont supérieures aux concentrations au pH naturel puis augmentent significativement à pH basiques. Les teneurs les plus élevées en COD ont été obtenues pour le pH le plus basique. Par analogie, les fractions HON et Hy semblent se comporter de la même manière avec un minimum à pH naturel et un maximum à pH basique. Pour le cas des FA, la concentration maximale est observée à pH acides pour le cas des sédiments de Lens, NB et Dunkerque et à pH basique pour les sédiments de Marseille et d'Evry. Pour ce qui des acides humiques (HA), les concentrations observées sont comparables aux valeurs obtenues par les colonnes

de percolation (compris entre 0,3 et 1,2 mg.L⁻¹). A partir du pH 8,5-9, la teneur en HA augmente significativement pour tous les sédiments.

4.2.2. Cas des HAP

L'analyse des teneurs totales en HAP dans les lixiviats à différents pH est présentée ci-après pour les cinq sédiments étudiés (Figure 6-23).

Les résultats de précédents travaux divergent sur l'influence du pH sur la désorption des HAP, et de manière plus générale, sur la désorption des COH. Selon Pan *et al.* (2007), la sorption/désorption des HAP n'est pas influencée par le pH. Par opposition, Schlautman et Morgan (1993) supposent que l'affinité des COH pour des matières organiques peut entraîner un relargage des composés.

Comme présentée par la Figure 5-23, la concentration en HAP dans les lixiviats croît significativement au-dessus de pH 8. Pour des valeurs de pH inférieures au pH naturel, les concentrations n'augmentent pas. Le pH des eaux de lixiviation ou celle du sédiment semblent être un paramètre important en termes d'émission en cas d'alcalinisation. L'augmentation des concentrations en HAP semble être corrélée avec la présence croissante des acides humiques (HA) pour les pH élevés. Afin de valider cette hypothèse, les valeurs obtenues dans les lixiviats pour chaque pH ont été confrontés aux concentrations en COD et en HA, HA étant potentiellement responsable du transport des HAP comme présenté dans le paragraphe 3.3.1.1.

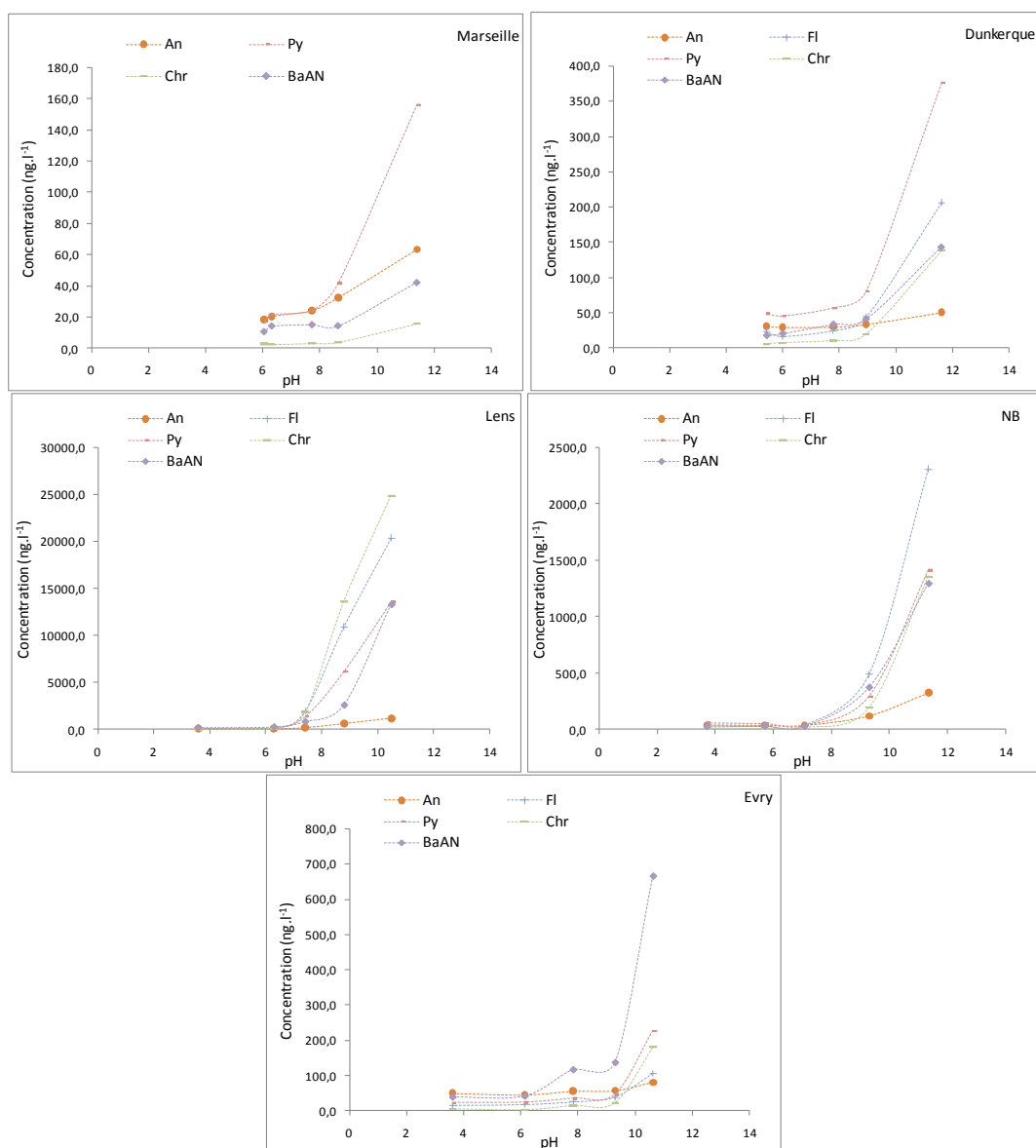
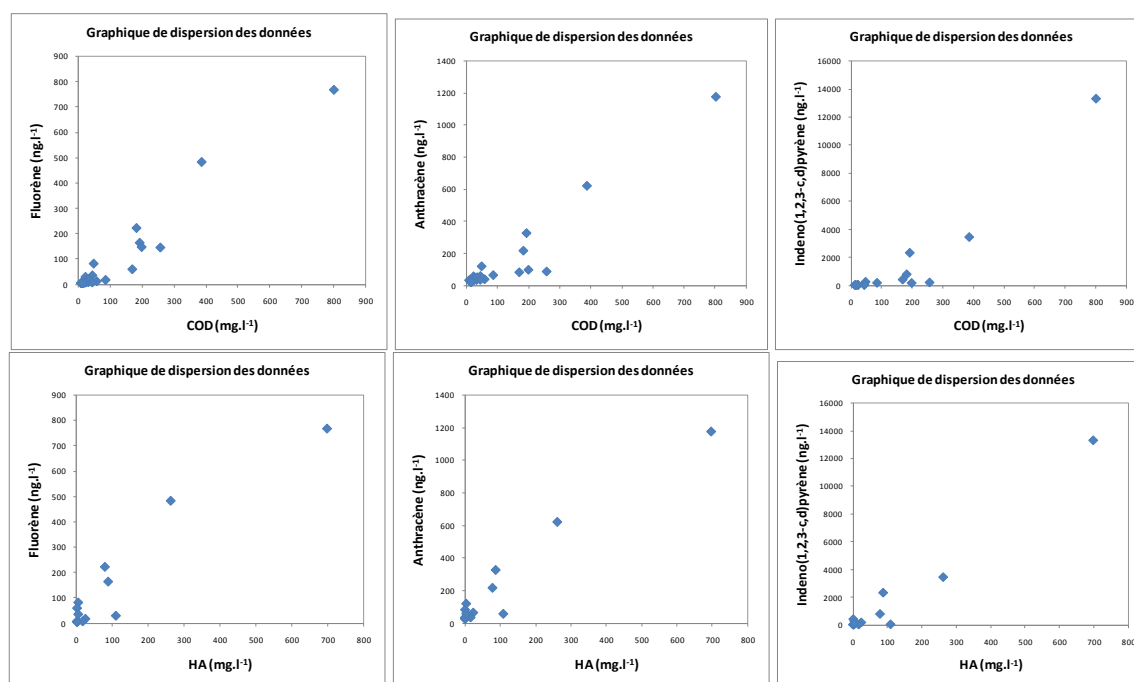


Figure 6-23 : Concentrations en quelques HAP dans les lixiviats selon les pH testés pour les cinq sédiments étudiés (le pH central est le pH naturel du sédiment).

Les tests de corrélation de Pearson et les corrélations sont présentés dans le Tableau 6-9 et la Figure 6-24.

Tableau 6-9 : Résultats des tests de corrélations comparant les concentrations en HAP dans les lixiviats et les concentrations en COD et ses sous-fractions ($p = 0,05$).

	Log K_{ow}	COD		HA	
		Résultat	p-value	Résultat	p-value
Naph	3,37	Oui	< 0,0001	Oui	< 0,0001
ACNY	4,07	Oui	< 0,0001	Oui	< 0,0001
ACN	3,92	Oui	< 0,0001	Oui	< 0,0001
F	4,18	Oui	< 0,0001	Oui	< 0,0001
Ph	4,46	Oui	< 0,0001	Oui	< 0,0001
An	4,54	Oui	< 0,0001	Oui	< 0,0001
Fl	5,22	Oui	< 0,0001	Oui	< 0,0001
Py	5,18	Oui	< 0,0001	Oui	< 0,0001
Chr	5,91	Oui	< 0,0001	Oui	< 0,0001
BaAN	5,61	Oui	< 0,0001	Oui	< 0,0001
BaPy	6,04	Oui	< 0,0001	Oui	< 0,0001
Ipy	6,75	Oui	< 0,0001	Oui	< 0,0001
DBA	7,23	Oui	< 0,0001	Oui	< 0,0001
Bpér	7	Oui	< 0,0001	Oui	< 0,0001

**Figure 6-24 : Représentations graphiques des essais de corrélations positives entre les quelques HAP et le COD et les HA.**

Les concentrations de tous les HAP sont très bien corrélées avec les teneurs en COD et des HA dans les lixiviats à différent pH, tous sédiments confondus. La relation est visuellement mieux ordonnée aux basses teneurs pour les HA que pour le COD (cf. Figure 6-24). Ceci peut se justifier par le fait les acides humiques présentent des domaines hydrophobes permettant la sorption des HAP par des liaisons de types van der Waals tandis que le COD est un regroupement des différentes fractions analysées. Dans le cas des pH compris entre 8 et 10 et 10 et 12, les HA représentent, respectivement, près de 4-47 % et 28-86 % du carbone organique dissous.

Le transport par le COD peut influencer sur la disponibilité des contaminants dans les cours d'eau et dans les nappes phréatiques (Gourlay, 2004). Il en convient que l'existence d'une multitude de K_{DOC} , considérant la matière organique comme homogène est responsable de la grande variabilité des valeurs (Durjava *et al.*, 2007). La présence de MOD hydrophobe présentera potentiellement des valeurs plus élevées. Ainsi McCarthy *et al.* (1989) ont observé des K_{DOC} plus élevés pour des essais en laboratoire (essais réalisés avec des acides humiques Aldrich) que pour des essais réalisés avec de la MOD de rivières. Ceci peut s'expliquer par le fait que la MOD des rivières naturelles (très hétérogène) ne s'apparente pas à une quantité d'acides humiques de laboratoire. Typiquement, les K_{DOC} déterminés dans les cours d'eau, sont calculés à partir d'une concentration totale en COD et non pas à partir des différentes fractions de la MOD.

Que représente la part des HAP « libre » par rapport à la part associée au COD ? Une partie des éluats a été traitée par floculation/ décantation avec du sulfate d'aluminium afin de précipiter la fraction colloïdale (Laor et Rebhun, 1997). La fraction surnageante devenue incolore correspond, selon les auteurs, à la fraction dissoute (non-liée). Afin de s'assurer de la qualité de floculation et de décantation par ajout de sulfate d'aluminium, le COD a été mesuré dans les éluats. Les valeurs de COD variaient de 0,8 à 3 mg.L⁻¹ après l'ajout de sulfate d'aluminium, avec les valeurs les plus élevées pour les éluats les plus chargés en COD (jusqu'à 200 mg.L⁻¹). Ainsi, il est possible que pour les fractions les plus chargées en COD, la quantité libre soit surestimée. La Figure 6-25 présente la fraction de HAP libre dans les éluats en fonction du log K_{ow} pour les différents pH pour les cinq sédiments étudiés.

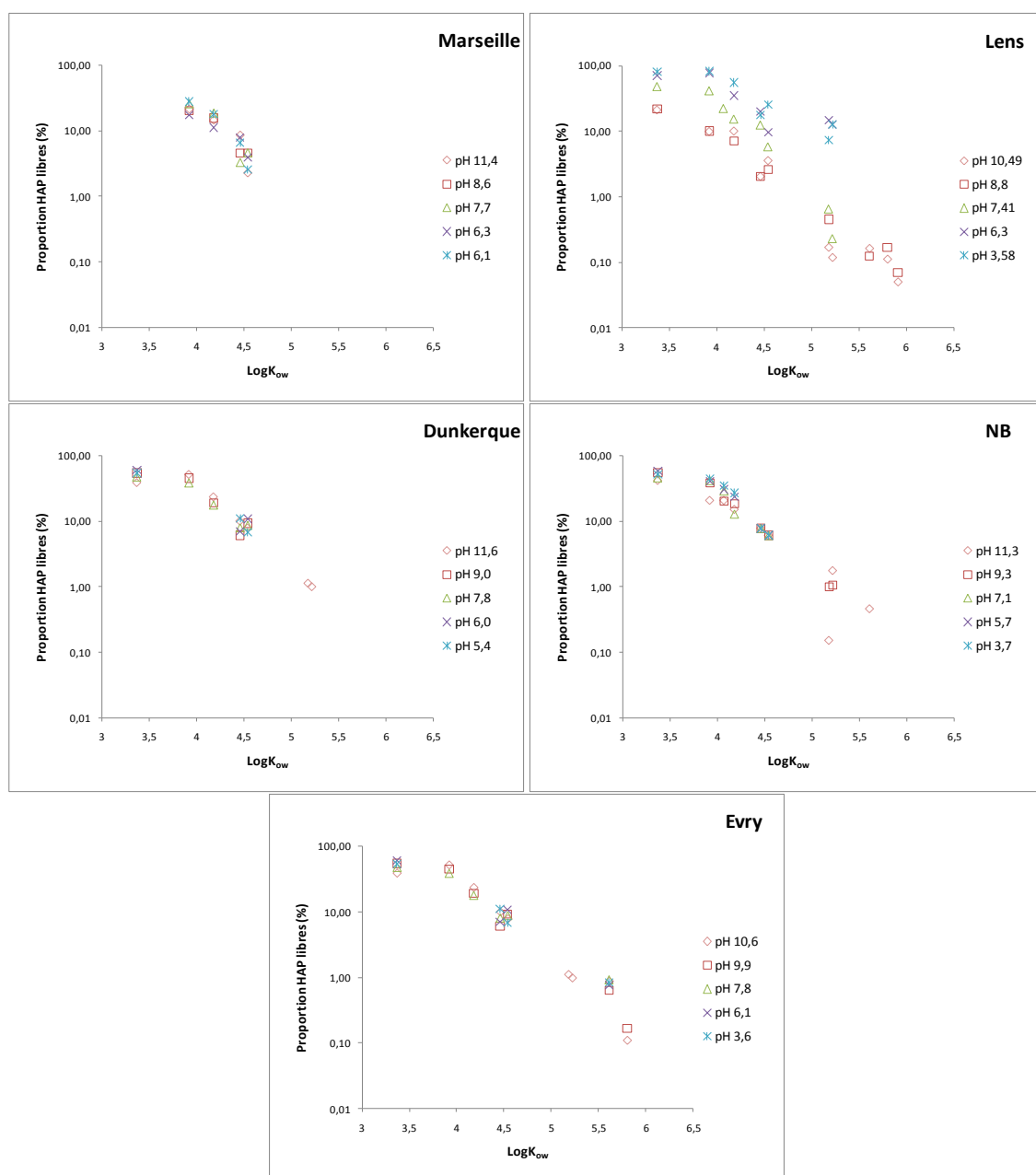


Figure 6-25 : Proportion de HAP sous-forme libre (dans la phase dissoute) dans l'eau des essais de lixiviation pour différent pH.

Les HAP les plus hydrophobes ont des concentrations inférieures aux limites de quantification, (sédiment de Marseille, les HAP avec $\log K_{ow} \geq 4,5$ (anthracène), sédiment de Lens avec $\log K_{ow} > 6,0$ (benzo [a]pyrène)). Plus l'hydrophobicité des HAP augmente plus la proportion de contaminants libres diminue. Cette conclusion est similaire aux teneurs observées dans les eaux interstitielles mesurées par LDPE.

La Figure 6-25 montre que les HAP sont associés entre > 20 % (cas du naphthalène) et > 99,9 % (cas des HAP les plus lourds par extrapolations à des K_{ow} plus élevés) à des colloïdes organiques. En fonction des sédiments et des pH des essais réalisés, les valeurs varient considérablement pour un même composé. Le pH influence peu sauf à Lens. Des résultats similaires ont été obtenus par Simon (2012).

4.2.3. Cas des PCB

L'influence du pH sur l'émission des PCB est présentée dans la Figure 6-26. L'analyse a porté sur les 7 PCB indicateurs.

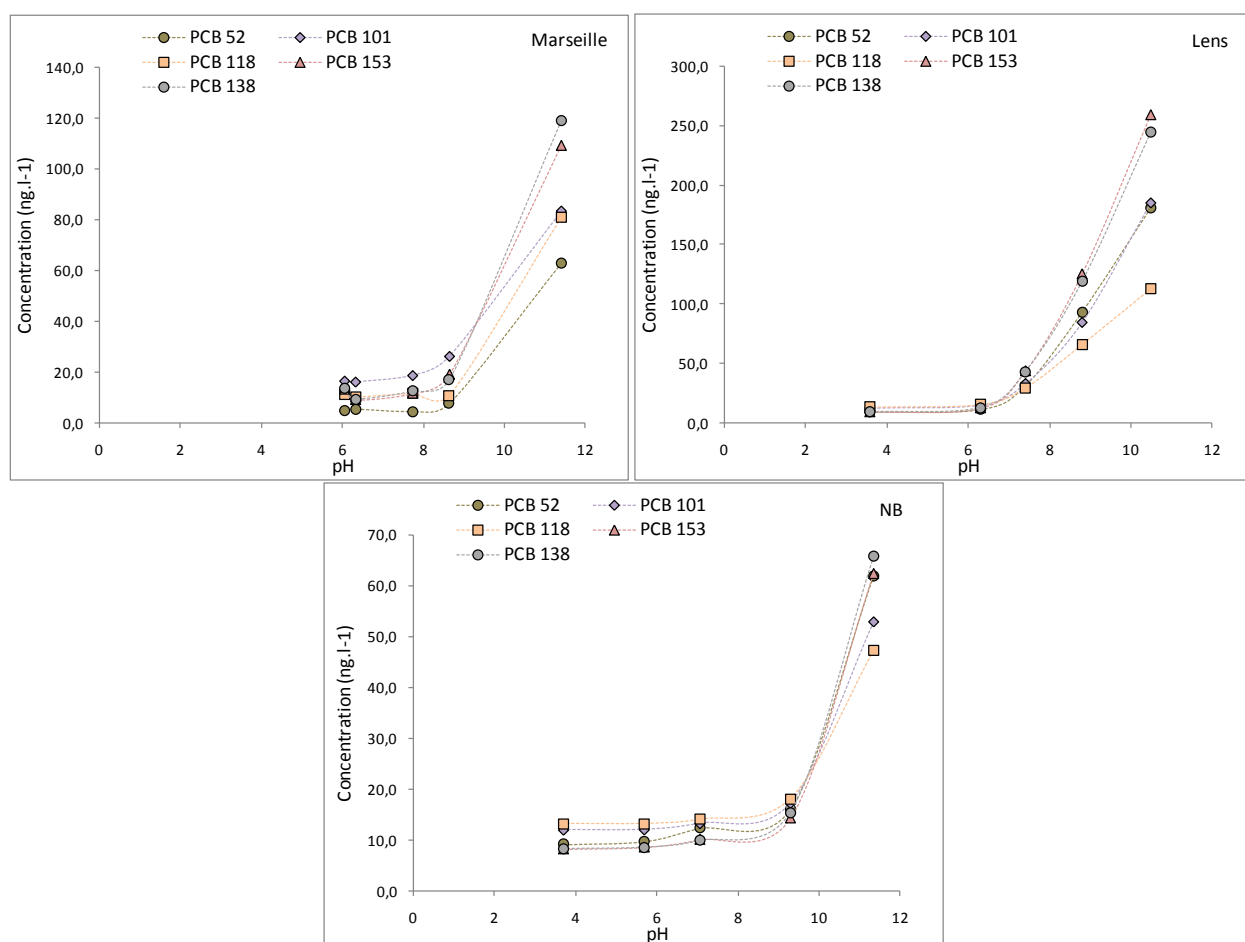


Figure 6-26: Concentrations en PCB dans les lixiviats selon les pH testés pour les sédiments de Marseille, de Lens et de NB (le pH central est le pH naturel du sédiment).

Comme pour les HAP, la concentration dans les lixiviats augmente significativement pour les pH supérieurs à 8,5, et ne change pas pour les pH inférieurs aux pH naturels. Pour l'ensemble des PCB quantifiés, les tests de corrélation de Pearson mettent en évidence une relation entre les teneurs en PCB et les concentrations en COD et en HA.

Pour ce qui est des fractions libres, la quantification des PCB dans les lixiviats après ajout de sulfate d'aluminium a pu être réalisée pour les PCB 28 et 52 pour le sédiment de Marseille et Lens. Ainsi, le PCB 28 et le PCB 52 serait associé à plus de 81 % à la fraction colloïdale. Plus le PCB est hydrophobe, plus le pourcentage de la fraction libre diminue.

4.3. Synthèse sur l'effet du pH

Une lixiviation en milieu alcalin augmente très fortement les teneurs en COD total et ses composés dans les lixiviats, et augmente légèrement ces teneurs en cas d'acidification. Les teneurs en contaminant augmentent avec le COD en milieu alcalin, mais pas en milieu acide.

Le pH des sédiments dragués ramenés à terre est donc un élément important à considérer pour évaluer l'émission des contaminants organiques hydrophobes sur du long terme **en cas d'alcalinisation** (apport de cendres par exemples). De façon plus naturelle, selon Piou *et al.* (2009), après des temps suffisamment long, le pH va diminuer après l'épuisement des carbonates liés à l'oxydation des sulfures. Cette acidification semble peu affecter l'émission en COH. Entre 20 % et > 99,9 % des HAP et plus de 81 % des PCB sont associés à la fraction colloïdale, soit un facteur 0,25 à > 1000 pour les HAP et > 5 pour les PCB. Ces essais ont à nouveau mis en évidence le rôle principal des acides humiques dans le transport des COH.

Connaitre le pourcentage de contaminant associé ou libre paraît essentiel pour l'étude de la toxicité des contaminants sur les organismes, mais également en terme de risque environnemental (Jensen et Hansen, 2012). En effet, le transport des colloïdes dans les milieux poreux est un sujet d'actualité qui soulève de nombreuses interrogations. Parmi elles, la présence de colloïdes serait potentiellement responsable d'un transport accru des contaminants dans les nappes phréatiques (Panfilov *et al.*, 2010). Cependant, à ce jour, de nombreuses questions restent posées sur l'influence des colloïdes sur le transport de contaminant, qui plus est de contaminants organiques hydrophobes.

5. Utilisation des valeurs de percolation pour la valorisation des sédiments en stockage à terre

Problématique : En cas de stockage ou de valorisation dans le Périmètre de Protection Eloignée (PPE) d'un captage d'eau potable, le producteur des sédiments dragués devra respecter les prescriptions de l'arrêté préfectoral de déclaration d'utilité publique du captage AEP concerné, ainsi que les règles sanitaires départementales, qui encadrent et définissent les interventions possibles dans ce périmètre. Dans le cas où un captage AEP situé à proximité d'un site receveur n'a pas de périmètre de protection défini, la réutilisation des sédiments dragués devrait faire l'objet d'une étude spécifique par analogie à la réutilisation des terres excavées (Blanc *et al.*, 2011).

Dans le cas de cette étude, il apparaît plus judicieux de considérer les teneurs totales en solution obtenues par percolation plutôt que les teneurs dissoutes obtenues par échantillonneurs passifs. Dans le cadre d'une protection d'un captage AEP, le risque pour l'homme est l'ingestion des contaminants. A ce jour, il est difficile de connaître l'influence des colloïdes sur le transport des COH en milieu poreux (une rétention, retard ou accélération). Une filtration de diamètre équivalent à 0,45µm ne retient pas les colloïdes organiques.

5.1. Principe

Selon l'état de l'art, une étude spécifique à chaque stockage doit montrer l'innocuité des matériaux valorisés par rapport au captage AEP. Cette étude spécifique devra certainement être validée par un hydrogéologue agréé, missionnée au préalable par l'Agence Régionale de Santé (ARS) conformément aux dispositions afférentes définies dans le Code de la Santé Publique (CSP), par analogie aux terres excavées (Blanc *et al.*, 2011). Inversement, il est possible de déterminer la **distance minimale** entre un dépôt de sédiments contaminés et un captage AEP.

Dans un premier temps, nous avons construit un modèle numérique³¹ intégrant la mise en dépôt de sédiment et le milieu eau souterraine (nappe). Le modèle développé est une simplification de la réalité et de la complexité du milieu naturel dont le but est de comprendre l'évolution du système réel pour pouvoir en prédire son évolution. Cet outil a été employé pour simuler de manière prédictive, en considérant différents scénarii, le transfert de COH issu des sédiments vers ce milieu eau souterraine. Les simulations conduites en régime permanent concernent le transfert, sous forme dissoute, d'un traceur parfait. Cette démarche « sécuritaire », « conservatoire », est celle classiquement adoptée lors d'une modélisation destinée à l'évaluation d'un impact potentiel sur le milieu eau, car elle permet :

- de simuler l'expansion maximale d'une pollution en occultant les phénomènes conduisant à un retard (sorption) ou à une transformation (dégradation abiotique ou biotique) dans le transport de polluant ;
- de calculer les profils de concentration à partir de différentes concentrations introduites à la source, par simple proportionnalité.

A l'issue de cette étape de construction du modèle et de simulations, les concentrations calculées ont été comparées aux données de la qualité des eaux du site, afin d'évaluer l'impact potentiel du dépôt (suivant l'approche définie dans la méthodologie nationale de gestion des sites pollués, circulaire du 8 février 2007³²).

Le Tableau 6-10 reprend les principaux mécanismes et paramètres associés à la propagation des polluants dans les nappes, il indique les mécanismes pris en compte dans le cadre de cette modélisation.

³¹ Utilise une solution mathématique des équations d'écoulement et/ou de transport. Le domaine étudié est discrétisé dans l'espace et dans le temps et un schéma numérique est utilisé (différences finies, éléments finis, volumes finis, etc.).

³² Ministère de l'Ecologie et du Développement Durable, Circulaire du 8 février 2007, Installations classées – Prévention de la pollution des sols - Gestion des sols pollués – Guide relatif aux « Modalités de gestion et de réaménagement des sites pollués ».

Tableau 6-10: Principaux mécanismes de transfert et paramètres associés à la propagation des polluants dans les eaux souterraines (régime hydrodynamique permanent).

Mécanismes	Principaux paramètres associés	Mécanismes pris en compte
Advection (ou convection)	coefficient de perméabilité K	Oui
Dispersion cinématique	coefficient de dispersivité longitudinale α_L coefficient de dispersivité transversale α_T	Oui
Diffusion moléculaire	coefficient de diffusion moléculaire D	Non (négligeable par rapport aux autres phénomènes tel que la dispersion)
Adsorption (ou sorption)	coefficient de partage sol-eau K_d (hypothèse K_d)	Non (effet retard non considéré, approche « conservatoire))
Biodégradation	constante de (bio)dégradation λ ou temps de demi-vie $T_{1/2}$	Non (phénomène non considéré, approche « conservatoire))

Les logiciels employés pour modéliser le site, incorporés à l'interface GMS (version 8.3), sont les suivants :

- pour les écoulements hydrauliques, le logiciel MODFLOW 2000 (module d'hydrodynamique développé par U.S. Geological Survey ; McDonald et Harbaugh, 1988) ;
- pour le transport des polluants, le logiciel MT3D (module de transport développé pour le compte de l'U.S. EPA par Zheng, 1990).

5.2. Configuration du scénario

Nous avons bâti le scénario selon des travaux d'utilisation de sédiments contaminés (Perrodin *et al.*, 2006). Les paramètres utilisés pour la modélisation de transfert sont ceux utilisés pour la modélisation des impacts liés à la réutilisation de matériaux alternatifs en technique routière (Bellenfant et Guyonnet, 2009). Ces paramètres sont considérés comme majorant (Tableau 6-11).

Tableau 6-11 : Paramètres majorant considérés dans la modélisation.

Paramètres	Valeurs	Références
Dépôt de sédiment	50x50x2 (m)	Perrodin <i>et al.</i> , 2006
Perméabilité (sable limoneux)	$1 \times 10^{-5} \text{ m s}^{-1}$	
Gradient hydraulique	0,001	Bellenfant et Guyonnet, 2009
Porosité	30%	

Les paramètres de sorption pour le transfert ne sont pas considérés dans le modèle. En effet, généralement, les modélisateurs utilisent un K_d du sol calculé à partir de la teneur en carbone organique et d'un coefficient de partage entre le carbone organique et l'eau ($\log K_{co}$). L'utilisation de ces coefficients de partage a pour résultat d'inclure un retard de la propagation de la pollution (isotherme linéaire). Or l'objectif de la présente étude est de déterminer la distance sécuritaire nécessaire pour le respect de la qualité des eaux de captage, quel que soit le temps écoulé.

Le schéma conceptuel est présenté par la Figure 6-27.

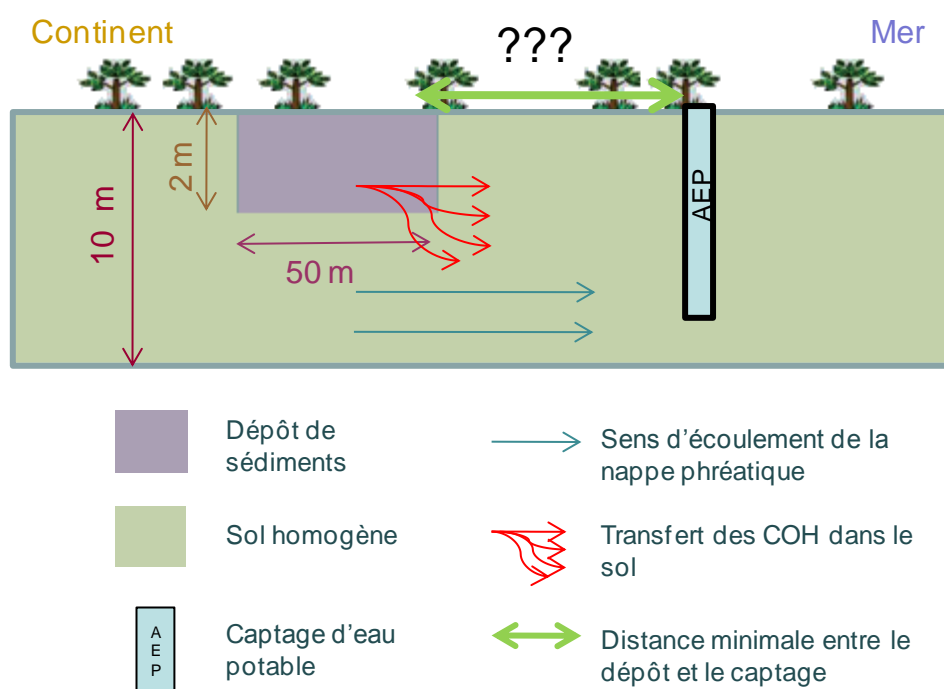


Figure 6-27 : Schéma conceptuel représentant un scénario de stockage à terre des sédiments contaminés proche d'un captage AEP.

5.3. Simulations et résultats

La zone modélisée est un rectangle de 300 m de large sur 500 m de long. Le maillage est régulier. Le système est discrétisé en cellules de 25 m de côté. La nappe est considérée comme libre (Figure 6-28).

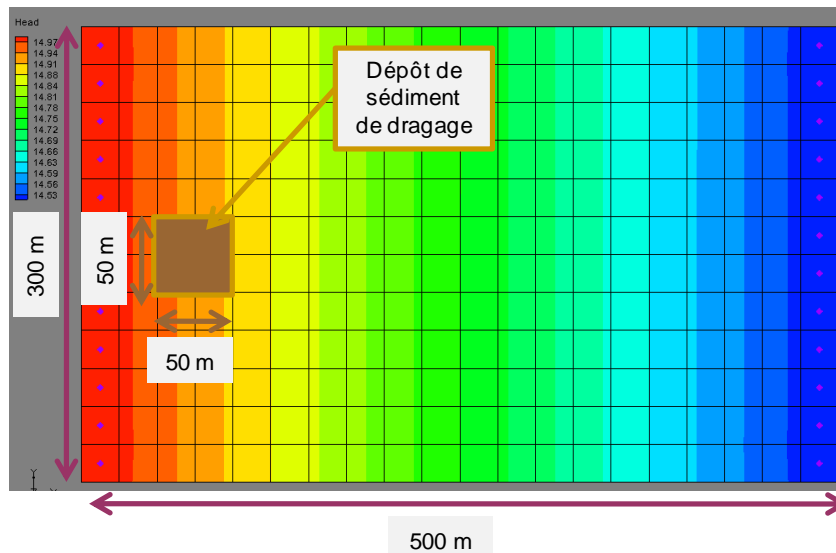


Figure 6-28 : Illustration du gradient hydraulique pour le modèle représentant un dépôt de sédiment stocké à terre, traversé par une nappe phréatique.

Dans ce modèle une seule couche a été introduite et nous considérons le milieu comme homogène et isotropique. La définition du gradient hydraulique de part et d'autre du site est fixée à $0,001 \text{ m.m}^{-1}$.

Les concentrations du terme source ont été fixées à 100 mg.L^{-1} . La concentration utilisée est arbitraire et permet de déterminer le taux d'« abattement », liée à la dilution de la contamination par la nappe phréatique vers le point de contrôle. Le résultat du calcul numérique réalisé permet donc de définir un facteur de transfert d'une pollution issue des sédiments vers les eaux souterraines en fonction de la distance en régime hydraulique stationnaire (Figure 6-29).

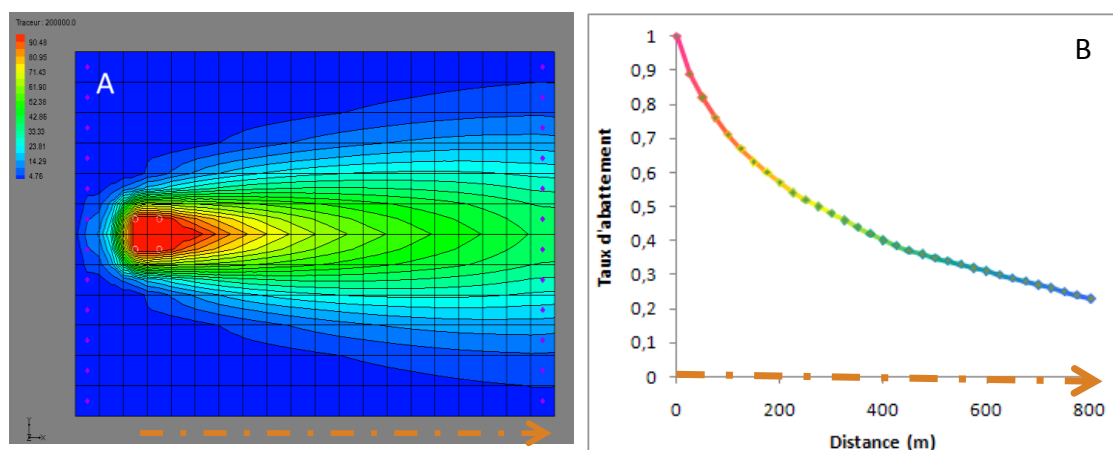


Figure 6-29 : Panache de pollution atteint pour un régime de stabilité de nappe, résultats obtenus par un traceur parfait (A). Taux de dilution de la concentration selon la distance pour un régime de stabilité de nappe (à droite).

Généralement, lorsque des essais de percolation ont été réalisés, le risque est calculé à partir de la concentration de contaminant la plus élevée dans les 7 percolats (Bénard et Quiot, 2013). Typiquement, les valeurs sont comparées à l'arrêté du 11 juin 2007 relatif aux limites et références de qualité des eaux brutes et des eaux destinées à la consommation humaine. L'annexe I de cet arrêté présente des valeurs pour les paramètres biologiques et chimiques. Concernant la problématique des HAP, seul le benzo[a]pyrène et la somme de 4 HAP sont référencés. Pour les PCB et les hydrocarbures, aucune valeur n'est précisée. Le Tableau 6-12 compare les valeurs obtenues par percolation pour les 5 sédiments aux valeurs de l'arrêté.

Tableau 6-12 : Comparaison des concentrations maximales obtenues par les essais de percolation (sédiments frais) pour la somme de 4 HAP et pour l'indéno[1,2,3-c,d]pyrène pour les 5 sédiments étudiés à celles de l'arrêté du 11 janvier 2007.

	Concentration maximale (ng.L ⁻¹)					Arrêté du 11 janvier 2007 (ng.L ⁻¹)
	Marseille	Dunkerque	Lens	NB	Evry	
Σ Benzo[b]fluoranthène, Benzo[k]fluoranthène, Benzo[g,h,i]pérylène, Indéno[1,2,3-c,d]pyrène.	298	235	246	6	<LQ	100
Benzo[a]pyrène	73	96	69	9	<LQ	10

Pour les sédiments marins et de Lens, les valeurs sont dépassées. Dans ce cas de Figure, pour les sédiments cités, la valorisation ne pourrait se faire juste à côté d'un point de captage. Cependant, il est possible à partir du modèle établi de calculer la distance minimale entre le site de valorisation et un point de captage AEP. Les résultats présentés dans le Tableau 6-13 ont été calculés à partir de la courbe (de dilution) présentée dans la Figure 6-29 (B).

Tableau 6-13 : Distance minimale entre le dépôt des sédiments contaminés et de l'AEP en fonction des composés réglementés.

Sédiments	Composés cibles	Concentration (ng.L ⁻¹)	Atténuation nécessaire	Distance minimale (m)
Lens	Σ 4 HAP	246	0,41	400
	BaPy	69	0,15	1000
Dunkerque	Σ 4 HAP	235	0,43	400
	BaPy	96	0,10	1200
Marseille	Σ 4 HAP	298	0,34	600
	BaPy	73	0,14	1100

Les sédiments contaminés pourraient être valorisés pour des scénarii situés à une distance minimale d'au moins 1,2, 1,1 et 1 km d'un point de captage AEP, respectivement pour les sédiments de Dunkerque, Marseille et Lens. Les concentrations élevées en benzo[a]pyrène sont les principales causes des distances calculées.

Conclusion

Le transfert des COH a été évalué par percolation en colonne des cinq sédiments conservés saturés d'eau (anaérobiose/condition réductrice) et trois des cinq sédiments drainés en alternance durant 18 mois d'humectation et de séchage partiel (aérobiose / condition oxydante). La MOD des percolats a été caractérisée par fractionnement afin de mettre en évidence les fractions responsables des niveaux de contaminants en COH. Les concentrations observées en percolation ont été comparées aux concentrations dissoutes ou calculées par les coefficients de partage. L'influence du pH sur l'émission de COH et de la MOD a été montrée et la mesure directe de la fraction de contaminants libres et la fraction associée aux colloïdes a été menée.

La percolation a été utilisée pour estimer le potentiel d'émission en COH des sédiments dragués. Malgré des solubilités aqueuses faibles, des concentrations totales en HAP, HCT et PCB non négligeables sont mesurées en sortie de colonne. Les quantités émises moyennes à $L/S = 10$ ($L.kg^{-1}$) varie de $4 \mu g.kg^{-1}$ pour les HAP, $0,1 \mu g.kg^{-1}$ pour les PCB et de $3 mg.kg^{-1}$ pour les HCT. Ces quantités représentent environ 0.1 %, 0,003 %, 0.06 % des teneurs totales en phase solide.

Les émissions sont clairement associées à la matière organique colloïdale. La teneur en HAP à $\log K_{ow} \leq 4,54$ est contrôlée par les composés organiques hydrophobes neutres (HON). La teneur en HAP à $\log K_{ow} > 4,54$ et > 5.18 est contrôlée par le COD, et par le COD et les acides humiques (HA) respectivement. La teneur en PCB est contrôlée par les composés organiques hydrophobes neutres (HON). Ces travaux ont montré que 20 à 99,9% des HAP et plus de 81 % des PCB sont associés à la fraction colloïdale. Une meilleure estimation de l'émission pourrait être effectuée s'il était possible de modéliser l'émission du COD. Cependant, à ce jour, au vu de la complexité de la MO, la matière organique dissoute reste un paramètre entrant dans les modèles de modélisation géochimiques pour les métaux. A notre connaissance, aucun modèle sur les COH ne considère l'association COH-MOD dans l'émission et le transfert.

La complexation par la matière organique aboutit à des teneurs en solution de 30 à 1000 fois supérieures aux teneurs solubles (mesurées par échantillonneur passif) (première fraction de percolation). Le calcul des concentrations par l'équation $K_d = f_{CO} * K_{CO}$ sous-estime la concentration en HAP de 10 à 100 pour les composés à faible K_{ow} et rejoint les concentrations observées pour les

composés à fort K_{ow} , alors qu'à l'inverse elle sous-estime d'un facteur 3 les PCB à faible K_{ow} et d'un facteur 30 les PCB à fort K_{ow} .

Alors que la maturation des sédiments 18 mois augmente les teneurs en COD percolable augmente d'un facteur 3 (première fraction de percolation), la teneur en HAP percolable diminue de 40 % et la teneur en HCT percolable de 60 % (quantités cumulées émises à $L/S = 10 \text{ L.kg}^{-1}$). Les HA ne sont plus émis, ce qui pourrait expliquer la baisse de concentration des HAP.

En termes de gestion des sédiments dragués, la mise en dépôt ou la valorisation devrait se faire de préférence dans des conditions permettant une activité biologique (humidité, aération). L'alcalinisation doit être évitée, car une lixiviation en milieu alcalin augmente très fortement les teneurs en COD total et ses composés dans les lixiviats. Les teneurs en COD augmentent légèrement en cas d'acidification. Les teneurs en contaminant augmentent avec le COD en milieu alcalin, mais pas en milieu acide. De façon naturelle, après des temps suffisamment long, le pH devrait légèrement diminuer après l'oxydation des sulfures, l'épuisement des carbonates et le drainage. Cette acidification modérée tendront vers une réduction de l'émission en COH

.

Conclusion générale

Le dragage est un véritable enjeu à la fois économique et écologique. Des solutions de valorisation doivent être envisagées pour résoudre le problème des tonnages importants de sédiments ramenés à terre. Pour les sédiments contaminés, les contaminants sont-ils mobiles à court et à long terme après la mise en dépôt ? L'aération lors de l'entreposage entraîne le passage de conditions réductrices à des conditions oxydantes. Les composantes organiques et minérales des sédiments vont évoluer vers de nouveaux équilibres. L'effet du changement des conditions physico-chimiques sur la distribution et la mobilité des métaux et des métalloïdes a été largement étudié dans de nombreux articles et thèses. Il est maintenant admis que ces éléments à l'état de traces vont se redistribuer depuis des phases initialement stables, essentiellement des sulfures, vers des phases secondaires, parfois solubles.

Cependant, il existe, à notre connaissance et à ce jour, peu d'études qui se sont intéressées aux comportements des contaminants organiques hydrophobes (COH) pour des sédiments dragués, alors qu'il existe de nombreuses études sur les sédiments en place et sur le transfert des COH dans les sédiments vers le biota et la colonne d'eau. La connaissance approfondie de l'émission des contaminants organiques par les sédiments contaminés est fondamentale pour pouvoir évaluer le risque dans le cadre d'une valorisation des sédiments.

La stratégie globale de l'étude a été de caractériser et d'étudier des sédiments de natures, d'origines géographiques et de niveaux de contamination variés, permettant de mettre en évidence des phénomènes mécanistiques d'émission et de transfert des COH. Deux sédiments de canaux du Nord de la France et de la Belgique (Lens et Nimy-Blaton), deux sédiments des ports de Dunkerque et de Marseille et un sédiment d'un bassin de décantation des eaux d'autoroute (Evry) ont fait l'objet d'une caractérisation fine avant d'être soumis à différents essais.

Les sédiments ont été vieillis en laboratoire selon un régime hydrique drainé et aéré (entre 40 et 60 % de la capacité de rétention) durant 540 jours, et un régime hydrique saturé en eau durant 360 jours. Ce protocole de maturation n'a pas cherché à optimiser les paramètres favorisant la dégradation des contaminants organiques, mais visait simplement à simuler un scénario de stockage à terre. Les **concentrations totales en phase solide** des hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP), des polychlorobiphényles (PCB) et des hydrocarbure totaux (HCT) ont été suivies au cours du temps. L'évolution des concentrations en COH (HAP et PCB) dans les sédiments a été peu affectée par les essais de maturation. Des taux d'abattement compris entre 4 et 10 % ont été observés pour les HCT après 18 mois, pour le régime aéré et drainé uniquement, avec une évolution de la fraction saturée des hydrocarbures (F1). Les concentrations de certains HAP légers ont diminué pour certains sédiments.

Pour le régime saturé, aucune évolution de la concentration n'a été constatée que se soient pour les HAP, les PCB et les HCT. Ces résultats s'expliqueraient par :

- (1) la composition : la contamination est très ancienne et seules sont présentes des fractions relativement récalcitrantes ;
- (2) l'adsorption : les contaminants sont très fortement liés aux phases organiques hydrophobes de la matrice sédimentaire, les teneurs dissoutes sont faibles ; il en découle que la minéralisation de cette phase organique hydrophobe est très lente.

Par ailleurs, i) la biodégradation par des microorganismes ne peut s'effectuer que si les conditions physico-chimiques et la quantité de nutriments (N, P ...) sont en adéquation avec les besoins microbiens, et ii) les concentrations élevées en xénobiotiques ont pu entraver l'activité microbienne. Ces hypothèses, plausibles, restent à vérifier.

Des essais de désorption ont été réalisés avec du Tenax TA sur les différents sédiments étudiés, sur une durée de deux mois. La littérature considère que la fraction rapidement et lentement adsorbable par le Tenax, ou **fraction labile en phase solide**, est (bio)accessible (ou (bio)dégradable). Par contre, la fraction très lentement désorbable est considérée comme une **fraction récalcitrante en phase solide**. Pour nos essais, entre 1 à 45 % des quantités en COH sont (bio)accessibles ou labile à des temps non définis. Ces résultats ne concordent pas avec les observations de l'essai de vieillissement, mais permettent sans doute d'estimer la limite haute de la fraction potentiellement dégradable. La fraction labile la plus forte est observée pour les composés les plus légers, et la fraction récalcitrante est d'autant plus importante que les contaminants sont hydrophobes. Aucune corrélation avec les caractéristiques des sédiments n'a été trouvée. Ceci pourrait être lié à l'utilisation d'un modèle basé sur des algorithmes empiriques, de premiers ordres, au lieu de modèles mécanistiques.

Les concentrations en contaminants présents dans les sédiments représentent une faible part des fractions potentiellement (bio)dégradables et émissibles. Au cas où la fraction labile serait dégradée, il n'est pas certain que l'abaissement des concentrations permettrait la valorisation des sédiments (concentrations toujours supérieures aux seuils de référence).

Les teneurs en **phase dissoute** ont été mesurées avec des échantillonneurs passifs de type membranes LDPE, vu les faibles concentrations et l'association des contaminants aux colloïdes et à la matière organique dissoute. L'affinité des contaminants avec la phase sédimentaire a pu alors être approchée par la détermination des coefficients de partage. Les teneurs en COH retrouvées dans les eaux interstitielles varient du ng.L^{-1} au pg.L^{-1} suivant les familles de contaminant et les sédiments étudiés,

soit très en dessous de leur solubilité théorique dans l'eau (par exemple pour les HAP de 880 à 100 000 fois plus faibles). Les concentrations en contaminants sont de fait infimes pour espérer des taux de biodégradation importants. Les faibles teneurs constatées dans les eaux interstitielles sont principalement liées à la présence de matière organique condensée (BC) et à la présence d'hydrocarbures vieillis. Cette conclusion est le fruit d'un travail bibliographique mais également d'un travail de modélisation des coefficients de partage. Ainsi, les résultats obtenus (K_d) ont été comparés à plusieurs modèles mécanistiques et empiriques. Les résultats de cette étude ont montré qu'il était possible de modéliser très convenablement les coefficients de partage des PCB par un modèle à trois domaines de sorption (MOA, BC, Oil). Cependant, l'utilisation en routine de ces modèles nécessite des études complémentaires afin d'en définir les limites d'applicabilité. Pour les HAP, les meilleurs résultats ont été obtenus avec la loi de Raoult (la teneur dissoute est contrôlée par le carbone organique total solide, modèle empirique), mais également par le modèle à trois domaines de sorption pour une gamme de contaminants restreinte au domaine de $\log K_{ow} > 4,6$.

La prise en compte de l'origine de la contamination pourrait améliorer potentiellement la qualité des modélisations. Cependant, bien que l'analyse semble prévaloir sur la modélisation, les résultats de cette étude ont pu mettre en évidence **la distribution des contaminants sur les principales phases de sorption**. Les HAP les moins hydrophobes ($\log K_{ow} < 4,54$) seraient à plus de 80 % sorbés sur les hydrocarbures tandis que les composés avec un $\log K_{ow}$ compris entre 4,54 et 5,22 seraient répartis entre le BC et les hydrocarbures. Enfin, les composés les plus hydrophobes seraient majoritairement sorbés sur le BC. En comparant avec les HAP, la distribution des PCB ne serait pas fonction du caractère hydrophobe des molécules. En effet, les congénères seraient répartis principalement entre la phase d'hydrocarbures (entre 30 et 60 %) et la matière organique condensée (entre 35 et 70 %). Il est ainsi raisonnable de poser la question suivante, l'émission des COH est-elle égale aux teneurs totale dans les eaux interstitielles ?

Afin de quantifier l'émission des HAP, PCB et HCT, des essais de percolation ascendante ont été réalisés sur l'ensemble des sédiments étudiés. Les émissions sont clairement associées à la matière organique colloïdale. En effet, la complexation par la matière organique aboutit à des teneurs en solution de 30 à 1000 fois supérieures aux teneurs solubles (mesurées par échantillonneur passif). Les teneurs élevées en contaminants dans la phase aqueuse ont été corrélées à la présence de carbone organique dissous. Cependant, le COD n'est pas représentatif de la nature des constituants organiques présent dans la phase aqueuse. Le fractionnement réalisé sur le carbone organique en cinq fractions (acides humiques, fulviques, hydrophobes, neutre et hydrophiles) a permis de montrer l'importance du transport colloïdal dans l'émission des COH. Selon les résultats de notre étude, les

HAP seraient principalement vectorisés par les HA (pour les HAP avec $\log K_{ow} > 5,22$) tandis que les PCB seraient adsorbés sur les HON. Des essais complémentaires ont montré 20 à 99,9% des HAP et plus de 81% des PCB sont associés à la fraction colloïdale.

Outre le fait que ces concentrations soient supérieures aux concentrations observées par les échantillonneurs passifs les quantités émises cumulées pour un LS^{-1} de 10, représente respectivement moins de 1 % et de 0,01 % du total de contamination, pour les HAP et les PCB. Cette quantité émise serait atteinte au bout de 4 600 ans pour un scénario de stockage à terre de 2 m hauteur avec une masse volumique moyenne sèche de $1\,500\text{ kg.m}^{-3}$, pour un drainage annuel moyen de 315 mm.an^{-1} (drainage annuel moyen en France).

Effet de la mise en dépôt des sédiments sur l'émission des contaminants organiques hydrophobes

- **Evolution à court terme**

Les essais de caractérisations environnementales ont également été réalisés sur les sédiments vieilliss entre 40 et 60 % de leur capacité de rétention pendant 540 jours mimant ainsi la mise en dépôt à l'air libre des sédiments contaminés.

Nous avons observé une diminution des cinétiques de désorption et des fractions (bio)accessible (Essai Tenax TA) soit une augmentation de la fraction récalcitrante. Egalement, nous avons observé une diminution de la (bio)disponibilité des COH, principalement pour les composés les moins hydrophobes (membrane LDPE) et une réduction de 50 % de l'émission en HAP pour les composés les plus légers et de 100 % pour les composés avec un $\log K_{ow} > 5,1$ et de plus de 40 % pour les HCT (essais de percolation).

La diminution des quantités percolées pour les HAP serait principalement liée à la diminution des teneurs en acides humiques dans les eaux. Cependant, les causes de ces diminutions en HA n'ont pas clairement été mises en évidence dans la présente étude ainsi que les diminutions observées pour les fractions (bio)accessibles et (bio)disponibles.

Selon la littérature, ces diminutions seraient liées principalement à l'évolution rapide la matière organique sédimentaire soumise à des cycles de séchage et d'humectation. Le devenir des contaminants organiques est très majoritairement dominé par l'évolution de la matière organique et semble être peu affecté par l'évolution des conditions physico-chimiques du milieu. La sorption des composés hydrophobes implique généralement des forces non spécifiques de type van Der Waals et

les effets hydrophobes, tandis que la sorption des composés hydrophiles est principalement régie par des interactions électrostatiques et des liaisons de type hydrogène. Les composés hydrophobes s'absorbent principalement sur la matière organique plutôt que sur des surfaces minérales. Lorsque la matière organique est séchée, la perte d'eau oblige les parties polaires des molécules organiques à interagir ensemble par le biais de forces telles que les liaisons hydrogènes, et à se plier ou se tordre de telle manière que les groupes non polaires sont exposés vers l'extérieur. Ainsi, le processus de séchage non seulement rétrécit ou réduit les réseaux organiques en 3D, mais peut également augmenter le caractère hydrophobe de la matière organique, ce qui modifie les propriétés de sorption du sédiment. Egalement, la différence constatée entre les sédiments frais et vieillis en condition oxydante est potentiellement liée à la formation d'oxyhydroxydes et/ou à l'augmentation de la maturité des hydrocarbures.

- **Evolution à très long terme des COH**

Les COH sont très peu affectés par les conditions physico-chimiques, cependant leur émission par des vecteurs colloïdaux de type MOD est largement influencée par le pH. Plus le pH est élevé, plus les quantités de MOD hydrophobe, responsable de leur transport, sont importantes. Ainsi, il est possible d'observer des concentrations élevées en COH dans les eaux de lixiviation pour les pH basiques. Le pH des sédiments dragués ramenés à terre est donc un élément important à considérer pour évaluer l'émission des contaminants organiques hydrophobes sur du long terme. De fait, après des temps suffisamment long, le pH va diminuer après l'épuisement des carbonates liés à l'oxydation des sulfures. Ainsi l'évolution naturelle du pH pour des sédiments ramenés à terre permettra de limiter l'émission des COH par voie colloïdale.

De même, les diminutions observées pour les fractions (bio)accessibles et (bio)disponibles sur une période de 18 mois vont potentiellement s'accroître avec le temps. Les interactions entre les contaminants et les sorbants se renforcent avec le temps.

Evolution du cadre réglementaire nécessaire

Les valeurs guides, que ce soient celles fixées par le groupement GEODE pour les seuils S1, N1 et N2, ou bien celles de l'Arrêté du 28 octobre 2010, sont définies pour des concentrations totales en contaminant. Nos travaux n'entendent pas remettre en question ces valeurs. Par contre, nos résultats montrent qu'une connaissance plus fine des sédiments permettrait d'en valoriser une plus grande part. A la lumière des résultats de la littérature et de ceux de cette étude, la gestion par la fraction

(bio)accessible et par la fraction (bio)disponible semblerait être plus pertinente que la prise en compte de la contamination globale. Ceci se vérifie d'ailleurs non seulement d'un point de vue environnemental, mais également financier (cf. dernières parties des Chapitres IV, V et VI).

Perspectives de recherche

La compréhension des processus responsables des quantités de polluants émises reste délicate d'accès. Une meilleure estimation de l'émission pourrait être effectuée s'il était possible de modéliser l'émission du COD. A notre connaissance, il est très difficile d'estimer la quantité et la qualité de la MOD émise à partir de la MO sur solide. A ce jour, aucun modèle sur les COH ne considère l'association COH-MOD dans l'émission et le transfert.

Enfin, un autre point semble nécessaire à approfondir. Depuis quelques années, la toxicité des matériaux a été corrélée avec la teneur en contaminants dissous. Cependant, la question reste ouverte concernant l'étude du risque environnemental. En effet, le transport des colloïdes dans les milieux poreux est un sujet d'actualité qui soulève de nombreuses interrogations. A ce jour, de nombreuses questions restent posées sur l'influence des colloïdes sur le transport de contaminant, qui plus est, sur le transport des contaminants organiques hydrophobes.

Références

- Abraham, M.H., Ibrahim, A., Zissimos, A.M., 2004. Determination of sets of solute descriptors from chromatographic measurements. *Journal of Chromatography* 1037, 29-47.
- Abraham, M.H., Al-Hussaini, A.J.M., 2005. Solvation parameters for the 209 PCBs: calculation of physicochemical properties. *Journal Environmental Monitoring* 7, 295-301.
- Abraham, M.H., Ibrahim, A., Acree, W.E., 2008. Air to lung partition coefficients for volatile organic compounds and blood to lung partition coefficients for volatile organic compounds and drugs. *European Journal of Medicinal Chemistry* 43, 478-485.
- Accardi-Dey, A., Gschwend, P.M., 2002. Assessing the combined roles of natural organic matter and black carbon as sorbents in sediments. *Environmental Science and Technology* 36, 21-29.
- Accardi-Dey, A., Gschwend, P.M., 2003. Reinterpreting literature sorption data considering both adsorption into organic carbon and adsorption onto black carbon. *Environmental Science and Technology* 37, 99-106.
- Achard, R., 2013. Dynamique des contaminants inorganiques dans les sédiments de dragage; Rôle spécifique de la matière organique. *Chimie de l'environnement*. Université du Sud Toulon Var, Toulon, p. 181.
- Adams, R.G., Lohmann, R., Fernandez, L., MacFarlane, J., Gschwend, P.M., 2007. Polyethylene devices: Passive samplers for measuring dissolved hydrophobic organic compounds in aquatic environments. *Environmental Science and Technology* 41, 1317-1323.
- Ahn, S., Werner, D., Luthy, R.G., 2008. Modeling pah mass transfer in a slurry of contaminated soil or sediment amended with organic sorbents. *Water Research* 42, 2931-2942.
- Ahrens, M.J., Depree, C.V., 2004. Inhomogeneous distribution of polycyclic aromatic hydrocarbons in different size and density fractions of contaminated sediment from Auckland harbour, New Zealand: an opportunity for mitigation. *Marine Pollution Bulletin* 48, 341-350.
- Akkanen, J., Kukkonen, J.V.K., 2001. Effects of water hardness and dissolved organic material on bioavailability of selected organic chemicals. *Environmental Toxicology and Chemistry* 20, 2303-2308.
- Akkanen, J., Tuikka, A., Kukkonen, J.V.K., 2005. Comparative sorption and desorption of benzo[a]pyrene and 3,4,3',4'-tetrachlorobiphenyl in natural lake water containing dissolved organic matter. *Environmental Science and Technology* 39, 7529-7534.
- Alexander, M., 1998. How toxic are toxic-chemicals in soil. *Environmental Science and Technology* 29, 2713-2717.
- Alexander, M., 2000. Aging, bioavailability, and overestimation of risk from environmental pollutants. *Environmental Science and Technology* 34, 4259-4265.
- Allan, I.J., Mills, G.A., Vrana, B., Knutsson, J., Holmberg, A., Guigues, N., Laschi, S., Fouillac, A.M., Greenwood, R., 2006. Strategic monitoring for European Water Framework Directive. *Trends in Analytical Chemistry* 25, 704-715.
- Allan, I.J., Booij, K., Paschke, A., Vrana, B., Mills, G.A., Greenwood, R., 2009. Field performance of seven passive sampling devices for monitoring of hydrophobic substances. *Environmental Science and Technology* 43, 5383-5390.
- Allan, I.J., Ruus, A., Schaanning, M.T., Macrae, K.J., Naes, K., 2012. Measuring nonpolar organic contaminant partitioning in three Norwegian sediments using polyethylene passive samplers. *Science of the Total Environment* 423, 125-131.
- Allan, I.J., Harman, C., Ranneklev, S.B., Thomas, K.V., Grung, M., 2013. Passive sampling for target and nontarget analyses of moderately polar and nonpolar substances in water. *Environmental Toxicology and Chemistry* 32, 1718-1726.
- Allen-King, R.M., Grathwohl, P., Ball, W.P., 2002. New modelling paradigms for the sorption of hydrophobic organic chemical to heterogeneous carbonaceous matter in soils, sediments, and rocks. *Advances in Water Resources* 25, 985-1016.
- Alvarez-Puebla, R.A., Valenzuela-Calahorra, C., Garrido, J.J., 2006. Theoretical study on fulvic acid structure, conformation and aggregation—a molecular modelling approach. *Science of The Total Environment* 358, 243-254.

- Ankley, G.T., Katko, A., Arthur, J.W., 1990. Identification of ammonia as an important sediment associated toxicant in the lower Fox river and Green bay, Wisconsin. *Environmental Toxicology and Chemistry* 9, 313-322.
- Arp, H.P.H., Breedveld, G.D., Cornelissen, G., 2009. Estimating the in situ sediment-porewater distribution of PAHs and chlorinated aromatic hydrocarbons in anthropogenic impacted sediments. *Environmental Science and Technology* 43, 5576-5585.
- Arthur, C.L., Pawliszyn, J., 1990. Solid phase microextraction with thermal desorption using fused silica optical fibers. *Journal of Analytical Chemistry* 62, 2145-2148.
- Ashworth, D.J., Alloway, B.J., 2004. Soil mobility of sewage sludge derived dissolved organic matter, copper, nickel and zinc. *Environmental Pollution* 127, 137-144.
- Asia, L., 2012. Analyse des hydrocarbures dans des sédiments superficiels de zones côtières Méditerranéennes (Golfe de Fos, Rade de Marseille et Massif des Calanques). Laboratoire Chimie Environnement. Aix-Marseille Université, p. 189.
- Asturias, J.A., Timmis, K.N., 1993. The three different 2,3-dihydroxybuphenyl-1,2-dioxygenase genes in the gram-positive polychlorobiphenyl-degrading bacterium *Rhodococcus globerulus* P6. *Journal of Bacteriology* 175, 4631-4640.
- ATSDR, 2000. Toxicological profile for polychlorinated biphenyls (PCBs). 948.
- Augulyte, L., Bergqvist, P.A., 2007. Estimation of Water Sampling Rates and Concentrations of PAHs in a Municipal Sewage Treatment Plant Using SPMDs with Performance Reference Compounds. *Environmental Science and Technology* 41, 5044-5049.
- Autenrieth, R.L., DePinto, J.V., 1991. Desorption of chlorinated hydrocarbons from phytoplankton. *Environmental Toxicology and Chemistry* 10, 857-872.
- Avena, M.J., Vermeer, A.W.P., Koopal, L.K., 1999. Volume and structure of humic acids studied by viscometry pH and electrolyte concentration effects. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* 151, 213-224.
- Baalousha, M., Motelica-Heino, M., Le Coustumer, P., 2006. Conformation and size of humic substances: effects of major cation concentration and type, pH, salinity, and residence time. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* 272, 48-55.
- Bahnick, D.A., Doucette, W.J., 1988. Use of molecular connectivity indexes to estimate soil sorption coefficients for organic chemicals. *Chemosphere* 17, 1703-1715.
- Baker, J.R., Mihelcic, J.R., Luehrs, D.C., Hickey, J.P., 1993. Evaluation of estimation methods for organic carbon normalized sorption coefficients. *Water Environment Research* 69, 136-145.
- Baldock, J.A., Smernik, R.J., 2002. Chemical composition and bioavailability of thermally altered *Pinus resinosa* (Red pine) wood. *Organic Geochemistry* 33, 1093-1109.
- Bao, L.J., Zeng, E.Y., 2011. Passive sampling techniques for sensing freely dissolved hydrophobic organic chemicals in sediment porewater. *Trends in Analytical Chemistry* 30.
- Barakat, A., Mostafat, A., Wade, T.L., Sweet, S.T., El Sayed, N.B., 2011. Distribution and characteristics of PAHs in sediment from the Mediterranean coastal environment of Egypt. *Marine Pollution Bulletin* 62, 1969-1978.
- Barber, L.B., Leenheer, J.A., Noyes, T.I., Stiles, E.A., 2001. Nature and transformation of dissolved organic matter in treatment wetlands. *Environmental Science and Technology* 35, 4805-4816.
- Barnier, C., 2009. Disponibilité des HAP dans les sols de friches industrielles et influence des conditions rhizosphériques. Sciences Agronomiques. Nancy Université, Nancy.
- Baron, J., 1991. Interactions des métaux lourds avec des boues d'épuration et les sols, complexation de Cu et Cd par des boues et spéciations des les solutions de sols. Laboratoire central des ponts et chaussées
- Bärring, H., Bucheli, T.D., Broman, D., Gustafsson, Ö., 2002. Soot-water distribution coefficients for polychlorinated dibenzo-p-dioxins, polychlorinated dibenzofurans and polybrominated diphenylethers determined with the soot cosolvency-column method. *Chemosphere* 39, 515-523.

- Barriuso, E., Benoit, P., Houot, S., 2000a. Application of soil organic matter fractionation methods to the study of pesticides stabilization and bound residues formation in soils.
- Barriuso, E., Soulas, G., Schiavon, M., 2000b. Rétention et dégradation des pesticides dans les sols. *Hydrogéologie* 1, 49-56.
- Bayen, S., Ter Laak, T.L., Buffle, J., Hermens, J.L.M., 2009. Dynamic Exposure of Organisms and Passive Samplers to Hydrophobic Chemicals. *Environmental Science and Technology* 43, 2206-2215.
- Bedard, D.L., May, R.J., 1996. Characterization of the polychlorinated biphenyls in the sediments of Woods Pond: evidence for microbial dechlorination of Aroclor 1260 in situ. *Environmental Science and Technology* 60, 237-245.
- Bedard, D.L., 2003. Polychlorinated biphenyls in aquatic sediments: environmental fate and outlook for biological treatment. Springer US, Boston.
- Bellenfant, G., Guyonnet, D., 2009. Modélisation des impacts liés à l'utilisation de matériaux alternatifs ou hors spécifications en techniques routière. BRGM, p. 42.
- Bénard, A., Hazebrouck, B., Bureau, J., 2009. Impacts sur les milieux aquatiques des sédiments de dragage gérés à terre: Problématique, contexte réglementaire, modélisation du transfert de contaminants organiques. Convention ONEMA-INERIS, Aix-en-Provence, p. 64.
- Bénard, A., Quiot, F., 2013. Grand Port Maritime du Havre (GPMH) – Etude environnementale concernant le projet de création d'une chambre de dépôt de matériaux de dragage dans l' « ancien bassin aux pétroles ». INERIS, Aix-en-Provence, p. 90.
- Benedetti, M.F., Van Riemsdijk, W.H., Koopal, L., Kinniburgh, D.G., 1995. Metal ion binding by natural organic matter: from the model to field. *Geochimica Cosmochimica Acta* 60, 2503-2513.
- Benhabib, K., Simonnot, M.O., Sardin, M., 2006. PAHs and Organic Matter Partitioning and Mass Transfer from Coal Tar Particles to Water. *Environmental Science and Technology* 40, 6038-6043.
- Berkaw, M., Sowers, K.R., May, H.D., 1996. Anaerobic ortho dechlorination of polychlorinated biphenyls by estuarine sediments from Baltimore Harbor. *Applied and Environmental Microbiology* 62, 2534-2539.
- Bertrand, J.C., Mille, G., 1989. Devenir de la matière organique exogène. Un modèle : les hydrocarbures inc : micro-organismes dans les écosystèmes marins. Masson, Paris.
- Bertrand, J.C., Doumenq, P., Guyoneaud, R., Marrot, B., Martin-Laurent, F., Matheron, R., Moulin, P., Soulas, G., 2012. Écologie microbienne appliquée et dépollution - les micro-organismes acteurs majeurs de l'élimination des pollutions. Chap. 16 ,705-790. Presses Universitaires de Pau et des pays de l'Adour qui affectent l'environnement en écologie microbienne ; Microbiologie des milieux naturels/anthropisés. Ed. Bertrand Jean Claude.
- Beurskens, J.E.M., Mol, G.A.C., Barreveld, H.L., van Munster, B., Winkels, H.J., 1993. Geochronology of priority pollutants in a sedimentation area of the Rhine river. *Environmental Toxicology and Chemistry* 12, 1549-1596.
- Bird, M.I., Gröcke, D.R., 1997. Determination of the abundance and carbon isotope composition of elemental carbon in sediments. *Geochimica Cosmochimica Acta* 61, 3413-3423.
- Birdweel, J., Cook, R.L., Thibodeaux, L.J., 2007. Desorption kinetics of hydrophobic organic chemicals from sediment to water: a review of data and models. *Environmental Toxicology and Chemistry* 26, 424-434.
- Bjerg, P.L., Brun, A., Nielsen, P.H., Christensen, T.H., 1996. Application of a model accounting for kinetic sorption and degradation to in situ microcosm observations on the fate of aromatic hydrocarbons in an aerobic aquifer. *Water Resources Research* 32, 1831-1841.
- Blanc, C., Lefevre, F., Boissard, G., Hazebrouck, B., 2012. Guide de réutilisation des terres excavées en techniques routières et sur des projets d'aménagement. Brgm-RP-60013-FR. BRGM, p. 34.
- Booij, K., Sleiderink, H.M., Smedes, F., 1998. Calibrating the uptake kinetics of semipermeable membrane devices using exposure standards. *Environmental Toxicology and Chemistry* 17.
- Booij, K., van Weerlee, E.M., Fischer, C.V., Hoedemaker, J.R., 2000. Passive sampling of organic contaminants in the water phase. Netherlands Institute for Sea Research.

- Booij, K., Smedes, F., Van Weerlee, E.M., 2002. Spiking of performance reference compounds in low density polyethylene and silicone passive water samplers. *Chemosphere* 46, 1157-1161.
- Booij, K., Hoedemaker, J.R., Bakker, J.F., 2003a. Dissolved PCBs, PAHs, and HCB in Pore Waters and Overlying Waters of Contaminated Harbor Sediments. *Environmental Science and Technology* 37, 4213-4220.
- Booij, K., Hofmans, H.E., Fischer, C.V., Weerlee, E.M., 2003b. Temperature-dependant uptake rates of nonpolar organic compounds by semipermeable membrane devices and lowdensity polyethylene membranes. *Environmental Science and Technology* 37, 361-366.
- Booij, K., Smedes, F., 2007. Passive samplers for hydrophobic contaminants -concepts and interpretations. *ICES CM* 2007/J:05.
- Booij, K., Vrana, B., Huckins, J.N., 2007. Theory, modelling and calibration of passive samplers used in water monitoring. *Comprehensive Analytical Chemistry* 48, 141-169.
- Boopathy, R., 2003. Anaerobic degradation of No. 2 diesel fuel in the wetland sediments of Barataria-Terrebonne estuary under various electron acceptor conditions. *Bioresource Technology* 86.
- Borisover, M., Reddy, M., Graber, E.R., 2001. Solvation Effect on Organic Compound Interactions in Soil Organic Matter. *Environmental Science and Technology* 35, 2518-2524.
- Borisover, M., Graber, E.R., 2002. Relationship between strength of organic sorbate interactions in NOM and hydration effect on sorption. *Environmental Science and Technology* 36, 4570-4577.
- Borisover, M., Laor, Y., Bukhanovsky, N., Saadi, I., 2006. Fluorescence based evidence for adsorptive binding of pyrene to effluent dissolved organic matter. *Chemosphere* 65, 1925-1934.
- Borja, J., Taleon, D.M., Auresenia, J., Gallardo, S., 2005. Polychlorinated biphenyls and their biodegradation. *Process Biochemistry* 40, 1999-2013.
- Bosma, T.N.P., Middeldrop, P.J.M., Schraa, G., Zehnder, A.J.B., 1997. Mass transfer limitation of biotransformation: quantifying bioavailability. *Environmental Science and Technology* 31, 248-252.
- Brand, E., Smedes, S., Jonker, M.T.O., Harmsen, J., Peijnenburg, W.J.G.M., Lijzen, J.P.A., 2012. Advice on implementing bioavailability in the Dutch soil policy framework - User protocols for organic contaminants. In: report, R. (Ed.). National Institute for Public Health and Environment Bilthoven, p. 75.
- Brandes, L.J., den Hollander, H., van den Meent, D., 1996. SimpleBox 2.0: a Nested Multimedia Fate Model for Evaluating the Environmental Fate of Chemicals, Bilthoven.
- Brändli, R.C., Hartnik, T., Henriksen, T., Cornelissen, G., 2008. Sorption of native polyaromatic hydrocarbons (PAH) to black carbon and amended activated carbon in soil. *Chemosphere* 73, 1805-1810.
- Breedveld, G.D., Pelletier, E., St Louis, R., Cornelissen, G., 2007. Sorption characteristics of polycyclic aromatic hydrocarbons in aluminum smelter residues. *Environmental Science and Technology* 41, 2541-2547.
- Brown, J.F., Bedard, D.L., Brennan, M.J., Carnahan, J.C., Feng, H., Wagner, R.E., 1987. Polychlorinated biphenyl dechlorination in aquatic sediments. *Science* 236, 709-712.
- Brusseau, M.L., Rao, P.S.C., 1989. Sorption nonideality during organic contaminant transport in porous media. *Critical Review of Environment* 19.
- Brusseau, M.L., Jessup, R.L., Rao, P.S.C., 1990. Sorption kinetics of organic chemicals: evaluation of gas-purge and miscible-displacement techniques. *Environmental Science and Technology* 24, 727-735.
- Bucheli, T.D., Gustafsson, Ö., 2000. Quantification of the sootwater distribution coefficient of PAHs provides mechanistic basis for enhanced sorption observations. *Environmental Science and Technology* 34, 5144-5151.
- Bucheli, T.D., Gustafsson, Ö., 2003. Soot sorption of non-ortho and ortho substituted PCBs. *Chemosphere* 53, 515-522.
- Budzinski, H., Jones, I., Bellocq, J., Piérard, C., Garrigues, P., 1997. Evaluation of sediment contamination by polycyclic aromatic hydrocarbons in the Gironde estuary. *Marine Chemistry* 58, 85-97.
- Burgess, R.M., Scott, K.J., 1992. The Significance of In-Place Contaminated Marine Sediments on the Water Column: Processes and effects. *Sediment Toxicity Assessment*. Burton G.A.J. Eds Lewis, Chelsea, MI, USA, 129-165.

- Burkhard, L.P., 2000. Estimating dissolved organic carbon partition coefficients for nonionic organic chemicals. *Environmental Science and Technology* 34, 4663-4668.
- Burton, G.A.J., 1991. Assessing the toxicity of freshwater sediments. *Environmental Toxicology and Chemistry* 10, 1585-1627.
- Bzdusek, P.A., Christensen, E.R., Lee, C.M., Pakdeesusuk, U., Freedman, D.L., 2006. PCB congeners and dechlorination in sediments of Lake Hartwell, South Carolina, determined from cores collected in 1987 and 1998. *Environmental Science and Technology* 40, 109-119.
- Cachier, H.P., Bremond, M.P., Buat-Menard, P., 1989. Determination of atmospheric soot carbon by a simple thermal method. *Tellus* 41B, 379-390.
- Calow, P., 1993. General principles and overview in *Handbook of ecotoxicology*. Blackwell Scientific Publications, London.
- Calvet, R., 2003a. Tome 1 - Consitution et structure, phénomènes aux interfaces. Dunod, Paris.
- Calvet, R., 2003b. Tome 2 - Phénomènes physiques et chimiques - Application agronomiques et environnementales. Dunod, Paris.
- Calvet, R., 2005. Les pesticides dans le sol - Conséquences agronomiques et environnementales. Dunod, Paris.
- Campy, M., Meybeck, M., 1995. *Limnologie générale*. Masson, Paris.
- Cappuyns, V., Swennen, R., Devivier, A., 2004a. Influence of ripening on pHstat leaching behaviour of heavy metals from dredged sediments. *Journal of Environmental Monitoring* 6, 774-781.
- Cappuyns, V., Swennen, R., Verhulst, J., 2004b. Assessment of acid neutralizing capacity and potential mobilization of trace metals from land-disposed dredged sediments. *Science of The Total Environment* 333, 233-247.
- Cardellicchio, N., Buccolieri, A., Giandomenico, S., Lopez, L., Pizzulli, F., Spada, L., 2007. Organic pollutants (PAHs, PCBs) in sediments from the Mar Piccolo in Taranto (Ionian Sea, southern Italy). *Marine Pollution Bulletin* 55, 451-458.
- Carpentier, S., Moilleron, R., Beltran, C., 2002. Quality of dredged material in the river Seine basin (France) - II. Micropollutants. *The science of the Total Environment* 299, 57-72.
- Carroll, K.M., Harkness, M.R., Bracco, A.A., Balcarcel, R.R., 1994. Application of a permeant / polymer diffusional model to the desorption of polychlorinated biphenyls from hudson river sediments. *Environmental Science and Technology* 28, 253-258.
- Casado-Martinez, M.C., Forja, J.M., Delvals, T.A., 2009. A multivariate assessment of sediment contamination in dredged materials from Spanish ports *Journal of Hazardous Materials* 2-3, 1353-1359.
- Cauzzi, N., Andres, S., 2012. Élaboration des normes de qualités pour les sédiments - Pertinences des méthodologies et valeurs produites - Problématiques associées et opportunités d'amélioration des niveaux de protection associés. INERIS, p. 51.
- Cerniglia, C.E., 1992. Biodegradation of polycyclic aromatic hydrocarbons. *Biodegradation* 3, 351-368.
- Chai, Y., Kochetkov, A., Reible, D.D., 2006a. Desorption resistance of polycyclic aromatic hydrocarbons and duration of exposure. *Environmental Toxicology and Chemistry* 25, 2827-2833.
- Chai, Y., Kochetkov, A., Reible, D.D., 2006b. Modeling biphasic sorption and desorption of hydrophobic organic contaminants in sediments. *Environmental Toxicology and Chemistry* 25, 3133-3140.
- Chai, Y., Qui, X., Davis, J.W., Budinsky, R.A., Bartels, M.J., Saghir, S.A., 2007. Effects of black carbon and montmorillonite clay on multiphasic hexachlorobenzene desorption from sediments *Chemosphere* 69, 1204-1212.
- Chang, B.V., Yu, C.H., Yuan, S.Y., 2004. Degradation of nonylphenol by anaerobic microorganisms from river sediment. *Chemosphere* 55, 493-500.
- Chang, B.V., Lu, Z.J., Yuan, S.Y., 2009. Anaerobic degradation of nonylphenol in subtropical mangrove sediments. *Journal of Hazardous Materials* 165, 162-167.

- Chapman, P.J., Reynolds, B., Wheeler, H.S., 1995. The seasonal variation in soil water acid neutralizing capacity in peaty podzols in mid-Wales. *Water Air and Soil Pollution* 85, 1089-1094.
- Chateau, L., Vaillant, P., Leray, F., Orsini, A., Cavellec, S., Crosnier, J., Guyonnet, D., Bellenfant, G., Piantone, P., Hazebrouck, B., Domas, J., Méhu, J., Jullien, A., 2011. Acceptabilité de matériaux alternatifs en technique routière Évaluation environnementale. ADEME, MEDDT, Sétra, CETE de Lyon, BRGM, INERIS, INSAVALOR, IFSTTAR, p. 32.
- Chefetz, B., Illani, T., Schulz, E., Chorover, J., 2006. Wastewater dissolved organic matter: characteristics and sorptive capabilities. *Water Science and Technology* 53, 51-57.
- Chen, B.L., Xing, B.S., 2005. Sorption and conformational characteristics of reconstituted plant cuticular waxes on montmorillonite. *Environmental Science and Technology* 39.
- Chiavola, A., Baciocchi, R., Gavasci, R., 2010. Biological treatment of PAH-contaminated sediments in a Sequencing Batch Reactor. *Journal of Hazardous Materials* 184, 97-104.
- Chien, Y.Y., Bleam, W.F., 1998. Two dimensional NOESY nuclear magnetic resonance study of pH dependent changes in humic acid conformation in aqueous solution. *Environmental Science and Technology* 32, 3653-3658.
- Chin, Y.P., Gschwend, P.M., 1992. Partitioning of polycyclic aromatic hydrocarbons to marine porewater organic colloids. *Environmental Science and Technology* 26, 1621-1626.
- Chin, Y.P., Aiken, G., Oloughlin, E., 1994. Molecular-weight, polydispersity, and spectroscopic properties of aquatic humic substances. *Environmental Science and Technology* 28, 1853-1858.
- Chin, Y.P., Aiken, G.R., Danielsen, K.M., 1997. Binding of pyrene to aquatic and commercial humic substances: the role of molecular weight and aromaticity. *Environmental Science and Technology* 31, 1630-1635.
- Chiou, C.T., Peters, L.J., Freed, V.H., 1979. Oil-water Equilibria for nonionic organic compounds. *Science* 206, 831-832.
- Chiou, C.T., Shoup, T.D., Porter, P.E., 1985. Mechanistic roles of soil humus and minerals in the sorption of nonionic organic compounds from aqueous and organic solutions. *Organic Geochemistry* 8, 9-14.
- Chiou, C.T., Malcolm, R.L., Brinton, T.I., Kile, D.E., 1986. Water solubility enhancement of some organic pollutants and pesticides by dissolved humic and fulvic acids. *Environmental Science and Technology* 20, 502-508.
- Chiou, C.T., Kile, D.E., 1994. Effects of polar and nonpolar groups on the stability of organic-compounds in soil organic-matter. *Environmental Science and Technology* 28, 1139-1144.
- Chiou, C.T., Kile, D.E., 1998. Deviations from sorption linearity on soils of polar and nonpolar organic compounds at low relative concentrations. *Environmental Science and Technology* 32, 338-343.
- Chiou, C.T., 2002. Partition and Adsorption of Organic Contaminants in Environmental Systems. Wiley-Interscience, New-Jersey.
- Chosson, P., Lanau, C., Connan, J., Dessort, D., 1991. Biodegradation of refractory hydrocarbon biomarkers from petroleum under laboratory condition. *Nature* 351, 640-642.
- Christ, M.J., David, M.B., 1996. Temperature and moisture effects on the production of dissolved organic carbon in a spodosol. *Soil Biology and Biochemistry* 28, 1191-1199.
- Chung, G.Y., McCoy, B.J., Scow, K.M., 1993. Criteria to assess when biodegradation is kinetically limited by intraparticle diffusion and sorption. *Biotechnology and Bioengineering* 41, 625-632.
- Clague, A.D.H., Donnet, J.B., Wang, T.K., Peng, J.C.M., 1999. A comparison of diesel engine soot with carbon black. *Carbon* 37, 1553-1565.
- Clarke, A.D., Noone, K.J., 1987. Aerosol light absorption measurement techniques: analysis and intercomparisons. *Atmospheric Environment* 21, 1455-1465.
- Coates, J.D., Woodward, J., Allen, J., Philp, P., Lovley, D.R., 1997. Anaerobic degradation of polycyclic aromatic hydrocarbons and alkanes in petroleum-contaminated marine harbor sediments. *Applied and Environmental Microbiology* 63, 3589-3593.

- Colombo, J.C., Pelletier, E., Brochu, C., Khalil, M., Cattoggio, J.A., 1989. Determination of hydrocarbon sources using n-alkane and polyaromatic hydrocarbon distribution indexes. Case study : Rio de La Plata Estuary, Argentina. *Environmental Science and Technology* 23, 888-894.
- Commendatore, M.G., Nievas, M.L., Amin, O., Esteves, J.I., 2012. Sources and distribution of aliphatic and polyaromatic hydrocarbons in coastal sediments from the Ushuaia Bay (Tierra del Fuego, Patagonia, Argentina). *Marine Environmental Research* 74, 20-31.
- Copeland, R.A., 1996. *Enzymes: a practical introduction to structure, mechanism, and data analysis*. VCH Publishers, New York.
- Cornelissen, G., Van Noort, P.C.M., Govers, H.A.J., 1997a. Desorption kinetics of chlorobenzenes, polycyclic aromatic hydrocarbons, and polychlorinated biphenyls: Sediment extraction with Tenax and effects of contact time and solute hydrophobicity. *Environmental Toxicology and Chemistry* 16, 1351-1357.
- Cornelissen, G., Van Noort, P.C.M., Parsons, J.R., Govers, H.A.J., 1997b. Temperature dependence of slow adsorption and desorption kinetics of organic compounds in sediments. *Environmental Science and Technology* 31, 454-460.
- Cornelissen, G., Van Noort, P.C.M., Govers, H.A.J., 1998. Mechanism of slow desorption of organic compounds from sediments : A study using model sorbents. *Environmental Science and Technology* 32, 3124-3131.
- Cornelissen, G., van der Pal, M., Van Noort, P.C.M., Govers, H.A.J., 1999. Competition effects in the slow desorption of organic compounds from sediments. *Chemosphere* 39, 1971-1981.
- Cornelissen, G., Van Noort, P.C.M., Nachtegaal, G., Kentgens, A.P.M., 2000. A solid-state fluorine-NMR study on hexafluorobenzene sorbed by sediments, polymers, and active carbon. *Environmental Science and Technology* 34, 645-649.
- Cornelissen, G., Elmquist, M., Groth, I., Gustafsson, Ö., 2004a. Effect of sorbate planarity on environmental black carbon sorption. *Environmental Science and Technology* 38, 3574-3580.
- Cornelissen, G., Kukulska, Z., Kalaitzidis, S., Christanis, K., Gustafsson, Ö., 2004b. Relations between environmental black carbon sorption and geochemical sorbent characteristics. *Environmental Science and Technology* 38, 3632-3640.
- Cornelissen, G., Gustafsson, J.J., Bucheli, T.D., Jonker, M.T.O., Koelmans, A.A., Van Noort, P.C.M., 2005a. Extensive Sorption of Organic Compounds to Black Carbon, Coal, and Kerogen in Sediments and Soils: Mechanisms and Consequences for Distribution, Bioaccumulation, and Biodegradation. *Environmental Science and Technology* 39, 6881-6895.
- Cornelissen, G., Haftka, J., Parsons, J., Gustafsson, O., 2005b. Sorption to Black Carbon of Organic Compounds with Varying Polarity. *Environmental Science and Technology* 39, 3688-3694.
- Cornelissen, G., Breedveld, G.D., Kalaitzidis, S., Christanis, K., Kibsgaard, A., Oen, A.M.P., 2006. Strong sorption of native PAHs to pyrogenic and unburned carbonaceous geosorbents in sediments. *Environmental Science and Technology* 40, 1197-1203.
- Cornelissen, G., Arp, H.P.H., Hauge, A., Breedveld, G.D., 2008a. Assessing PAH and PCB emissions from the relocation of harbour sediments using equilibrium passive samplers. *Chemosphere* 72, 1581-1587.
- Cornelissen, G., Pettersen, A., Broman, D., Mayer, P., Breedveld, G.D., 2008b. Field testing of equilibrium passive samplers to determine freely dissolved native PAH concentrations. *Environmental Toxicology and Chemistry* 27, 499-508.
- Cornelissen, G., Okkenhaug, G., Breedveld, G.D., Sørli, J.E., 2009. Transport of PAHs and PCBs in a landfill: a novel passive sampler to determine free and total dissolved concentrations in leachate water. *Journal of Hydrology* 369, 253-259.
- Council, N.R., 2003. *Bioavailability of Contaminants in Soils and Sediments: Processes, Tools, and Applications*. National Academies Press.
- Cronan, C.S., 1990. Patterns of organic acid transport from forested watersheds to aquatic ecosystems. In *Organic Acids in Aquatic Ecosystems*. John Wiley & Sons Chichester.

- Croué, J.P., Benedetti, M.F., Violleau, D., Leenheer, J.A., 2003. Characterization and copper binding of humic and non humic organic matter isolated from the South Platte river: evidence for the presence of nitrogenous binding site. *Environmental Science and Technology* 37, 328-336.
- Cui, X.Y., Hunter, W., Yang, Y., Chen, Y.X., Gan, J., 2010. Bioavailability of sorbed phenanthrene and permethrin in sediments to *Chironomus tentans*. *Aquatic Toxicology* 98, 83-90.
- Cui, X.Y., Mayer, P., Gan, J., 2013. Methods to assess bioavailability of hydrophobic organic contaminants: Principles, operations, and limitations. *Environmental Pollution* 172, 223-234.
- Czimczik, C.I., Preston, C.M., Schmidt, M.W.I., Werner, R.A., Schulze, E.D., 2002. Effect of charring on mass, organic carbon, and stable carbon isotope composition of wood. *Organic Geochemistry* 33, 1207-1223.
- Dachs, J., Eisenreich, S.J., 2000. Adsorption onto aerosol soot carbon dominates gas-particle partitioning of polycyclic aromatic hydrocarbons. *Environmental Science and Technology* 34, 3690-3697.
- Dargnat, C., Fisson, C., 2010. Les PolyChloro-Biphényles (PCB) dans le bassin de la Seine et son estuaire Goupement d'intérêt public Seine-Aval, p. 135.
- Darilmaz, E., Kucuksezgin, F., 2007. Distribution and origin of hydrocarbons in surficial sediments from the eastern Aegean Sea (Ismir Bay). *Marine Pollution Bulletin* 54, 1818-1838.
- Davis, J.A., Fuller, C.C., Cook, A.D., 1987. A model for trace metal sorption processes at the calcite surface: Adsorption of Cd²⁺ and subsequent solid solution formation. *Geochimica Cosmochimica Acta* 51, 1477-1490.
- De Jonge, H., Freijer, J.I., Verstraten, J.M., Westerveld, J., Van der Wielen, F.W.M., 1997. Relation between bioavailability and fuel oil hydrocarbon composition in contaminated soils. *Environmental Science and Technology* 31, 771-775.
- De Jonge, L.W., Moldrup, P., De Jonge, H., Celis, R., 2008. Sorption and leaching of short-term-aged PAHs in eight European soils: Link to physicochemical properties and leaching of dissolved organic carbon. *Soil Science* 173, 13-24.
- Dean, J.R., Scott, W.C., 2004. Recent developments in assessing the bioavailability of persistent organic pollutants in the environment. *Trends in Analytical Chemistry* 23, 609-618.
- Deener, J.W., 2000. Toxicity of mixtures of pesticides in aquatic systems. *Pest Management Science* 56, 516-520.
- DeLapp, R.C., LeBoeuf, E.J., 2004a. Thermal analysis of whole soils and sediment. *Journal of Environmental Quality* 33, 330-337.
- DeLapp, R.C., LeBoeuf, E.J., Bell, K.D., 2004b. Thermodynamic properties of several soil- and sediment-derived natural organic materials. *Chemosphere* 54, 527-539.
- Di Toro, D.M., Zarba, C.S., Hansen, D.J., Berry, W.J., 1991. Technical basis for establishing sediment quality criteria for non ionic organic chemicals using equilibrium partitioning *Environmental Toxicology and Chemistry* 10, 1541-1583.
- Dictor, M.C., Berne, N., Mathieu, O., Moussay, A., Saada, A., 2003. Influence of Ageing of Polluted Soils on Bioavailability of Phenanthrene. *Oil & Gas Science and Technology* 58.
- Dignac, M.F., 1998. Caractérisation chimique de la matière organique au cours du traitement des eaux usées par boues activées. Centre International de recherche sur l'eau et l'environnement, Université de Paris VI, Paris, p. 303.
- Ding, G.W., Novak, J.M., Herbert, S., Xing, B.S., 2002. Long-term tillage effects on soil metolachlor sorption and desorption behavior. *Chemosphere* 48, 897-904.
- Doerr, S.H., Shakesby, R.A., Walsh, R.P.D., 2000. Soil water repellency: its causes, characteristics and hydro-geomorphological significance. *Earth-Science Reviews* 51, 33-65.
- Dofting, J., Tiedje, J.M., 1986. Hydrogen cycling in a three-tiered food web growing on the methanogenic conversion of 3-chlorobenzoate. *FEMS Microbiology Ecology* 38.

- Doick, K.J., Klingelmann, E., Burauel, P., Jones, K.C., Semple, K.T., 2005. Long-term fate of polychlorinated biphenyls and polycyclic aromatic hydrocarbons in an agricultural soil. *Environmental Science and Technology* 39, 3663-3670.
- Donguy, G., Perrodin, Y., 2006. Guide pour l'évaluation des risques écologiques liés aux infrastructures de transport et aux aménagements urbains. Document interne ENTPE.
- Drost-Hansen, W., 1969. Structure of water near solid interfaces. *Industrial and Engineering Chemistry Research* 61, 10-47.
- Du Laing, G., Vanthuyne, D.R.J., Vandecasteele, B., Tack, F.M.G., Verloo, M.G., 2007. Influence of hydrological regime on pore water metal concentrations in a contaminated sediment-derived soil. *Environmental Pollution* 147, 615-625.
- Duchaufour, P., 2004. Introduction à la science du sol. Dunod, Paris.
- Duclay, E., Syndique, H., David, O., Tchilian, N., 2010. (Groupe de travail n°11): Le Grenelle de la Mer (Sédiments de dragage). Direction de l'Eau et de la Biodiversité, p. 37.
- Dulio, V., Morin, A., Staub, P.F., 2009. Les substances émergentes dans l'environnement Note de synthèse sur l'état de l'art concernant les produits pharmaceutiques, les cosmétiques et les produits d'hygiène corporelle. Convention ONEMA INERIS Verneuil-en-Halatte.
- Durjava, M.K., Ter Laak, T.L., Hermens, J.L.M., Struijs, J., 2007. Distribution of PAHs and PCBs to dissolved organic matter: High distribution coefficients with consequences for environmental fate modeling. *Chemosphere* 67, 990-997.
- Easthouse, K.B., Mulder, J., Christophersen, N., Seip, H.M., 1992. Dissolved organic carbon fractions in soil and stream water during variable hydrological conditions at Birkenes, Southern Norway. *Water Resources Research* 28, 1585-1596.
- Eberhardt, C., Grathwohl, P., 2002. Time scales of organic contaminant dissolution from complex source zones: coal tar pools vs. blobs. *Journal of Contaminant Hydrology* 59, 45-66.
- Elias, V.O., 2001. Evaluating Levoglucan as an indicator of biomass burning in Carajas, Amazonia: a comparison to the charcoal record. *Geochimica Cosmochimica Acta* 65, 267-272.
- Emelogo, E.S., Pollard, P., Robinson, C.D., Webster, L., McKenzie, C., Napier, F., Steven, L., Moffat, C.F., 2013. Identification of selected organic contaminants in streams associated with agricultural activities and comparison between autosampling and silicone rubber passive sampling. *Science of the Total Environment* 445-446, 261-272.
- Endo, S., Grathwohl, P., Haderlein, S.B., Schmidt, T.C., 2009. LFERs for soil organic carbon-water distribution coefficients (KOC) at environmentally relevant sorbate concentrations. *Environmental Science and Technology* 43, 3094-3100.
- Endo, S., Schmidt, T.C., 2006. Prediction of partitioning between complex organic mixtures and water: Application of polyparameter linear free energy relationships. *Environmental Science and Technology* 40, 536-545.
- Endo, S., Xu, W.J., Goss, K.U., Schmidt, T.C., 2008. Evaluating coal tar-water partitioning coefficient estimation methods and solute-solvent molecular interactions in tar phase. *Chemosphere* 73, 532-538.
- Enell, A., Reichenberg, F., Ewald, G., Warfvinge, P., 2005. Desorption kinetics studies on PAH-contaminated soil under varying temperatures. *Chemosphere* 61, 1529-1538.
- Engelbreton, R.R., Vonwandruszka, R., 1994. Microorganization in dissolved humic acids. *Environmental Science and Technology* 28, 1934-1941.
- Engelbreton, R.S., Wandruszka, R.V., 1997. The effect of molecular size on humic acid associations. *Organic Geochemistry* 26, 759-767.
- Eriksson, J., Skjellberg, U., 2001. Binding of 2,4,6-trinitrotoluene and its degradation products in a soil organic matter two-phase system. *Journal of Environmental Quality* 30, 2053-2061.
- Este, D.J., 2005. PAH and PCB distribution in sediment fractions and sorptive phases. *Civil and Environmental Engineering*. Louisiana State University, p. 189.

- Farrell, J., Grassian, D., Jones, M., 1999. Investigation of mechanisms contributing to slow desorption of hydrophobic organic compounds from mineral solids. *Environmental Science and Technology* 33, 1237-1243.
- Fausser, P., Thomsen, M., 2002. Sensitivity analysis of calculated exposure concentrations and dissipation of DEHP in a topsoil compartment: The influence of the third phase effect and Dissolve Organic Matter (DOM). *Science of The Total Environment* 296, 89-103.
- Fernandez, L.A., Macfarlane, J.K., Tcaciuc, A.P., Gschwend, P.M., 2009. Measurement of Freely Dissolved PAH Concentrations in Sediment Beds Using Passive Sampling with Low-Density Polyethylene Strips. *Environmental Science and Technology* 43, 1430-1436.
- Field, J.A., Sierra-Alvarez, R., 2008. Microbial transformation and degradation of polychlorinated biphenyls. *Environmental Pollution* 155, 1-12.
- Filella, M., 2009. Freshwaters: which NOM matters? *Environmental chemistry letters* 7, 21-35.
- Fleming, G.K., Koros, W.J., 1990. Carbon-dioxide conditioning effects on sorption and volume dilation behavior for bisphenol-Apolycarbonate. *Macromolecules* 23, 1353-1360.
- Fogel, M.N., Taddeo, A.R., Fogel, S., 1986. Biodegradation of chlorinated ethenes by a methane-utilizing mixed culture. *Applied and Environmental Microbiology* 54, 720-724.
- Först, C., Stieglitz, L., Barth, H., 1990. Investigations on chemical / physical treatment of leachate from a hazardous waste landfill. *Contaminated Soil*, 1097-1104.
- Först, C., Stieglitz, L., Simon, H., Solloch, U., 1993. Sorption behaviour of chlorinated pollutants on soil in aqueous systems containing oil. *Contaminated Soil*, 209-214.
- Förstner, U., 2004. Traceability of sediment analysis. *Trends Analytical and Chemistry* 23, 217-236.
- Frazier, B.E., Naimo, T.J., Sandheinrich, M.B., 1996. Temporal and vertical distribution of total ammonia nitrogen and un-ionized ammonia nitrogen in sediment pore water from the upper Mississippi river. *Environmental toxicology and Chemistry* 15, 92-99.
- Freidig, A.P., Garicano, E., Busser, F.J., 1998. Estimating impact of humic acid on bioavailability and bioaccumulation of hydrophobic chemicals in guppies using kinetic solid-phase extraction. *Environmental Toxicology and Chemistry* 17, 998-1004.
- Friedman, C., Burgess, R.M., Perron, M.M., Cantwell, M.G., Ho, K.T., Lohmann, R., 2009. Comparing polychaete bioaccumulation and passive sampler uptake to assess the effects of sediment resuspension on PCB bioavailability. *Environmental Science and Technology* 43, 2865-2870.
- Fries, E., Zarfl, C., 2012. Sorption of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) to low and high density polyethylene (PE). *Environmental Science and Pollution Research* 19, 1296-1304.
- Frysjer, G.S., Gaines, R.B., Xu, L., Reddy, C.M., 2003. Resolving the unresolved complex mixture in petroleum-contaminated sediments. *Environmental Science and Technology* 37, 1653-1662.
- Garnier, C., 2004. Modélisation et évaluation des équilibres de complexation entre la matière organique naturelle, les métaux traces et le proton. Applications aux eaux naturelles. Université du Sud Toulon Var, Toulon, p. 206.
- Gauthier, T.D., Shane, E.C., Guerln, W.F., Seltz, W.R., Grant, C.L., 1986. Fluorescence quenching method for determining equilibrium constants for polycyclic aromatic hydrocarbons binding to dissolved humic materials. *Environmental Science and Technology* 20, 1162-1166.
- Ge, X.P., Zhou, Y.M., Lu, C.H., Tang, H.X., 2006. AFM study on the adsorption and aggregation behavior of dissolved humic substances on mica. *Science in China Series B: Chemistry* 49, 256-266.
- Gevao, B., Semple, K.T., Jones, K.C., 2000. Bound pesticide residues in soil : a review. *Environmental Pollution* 108, 3-14.
- Ghosh, U., Seb, G.J., Luthy, R.G., Zare, R.N., 2000a. Microscale location, characterization, and association of polycyclic aromatic hydrocarbons on harbor sediment particles. *Environmental Science and Technology* 34, 1729-1736.

- Ghosh, U., Weber, A.S., Jensen, J.N., Smith, J.R., 2000b. Relationship between PCB desorption equilibrium, kinetics, and availability during land biotreatment. *Environmental Science and Technology* 34, 2542-2548.
- Ghosh, U., Zimmerman, J.R., Luthy, R.G., 2003. PCB and PAH Speciation among Particle Types in Contaminated Harbor Sediments and Effects on PAH Bioavailability. *Environmental Science and Technology* 37.
- Ghosh, U., Hawthorne, S.B., 2010. Particle-scale measurement of PAH aqueous equilibrium partitioning in impacted sediments. *Environmental Science and Technology* 44, 1204-1210.
- Gillespie, R., 1990. On the use of oxidation for AMS sample pretreatment. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research*, 345-347.
- Giordano, A., Stante, L., Pirozzi, F., Cesaro, R., Bortone, G., 2005. Sequencing batch reactor performance treating PAH contaminated lagoon sediments. *Journal of Hazardous Materials* 119, 159-166.
- Girard, M.C., Walter, C., Rémy, J.C., Berthelin, J., Morel, J.L., 2005. *Sols et Environnement*. Dunod, Paris.
- Glaser, B., Haumaier, L., Guggenberger, G., Zech, W., 1998. Black carbon in soils: the use of benzenecarboxylic acids as specific markers. *Organic Geochemistry* 29, 811-819.
- Gödde, M., David, M.B., Christ, M.J., Kaupenjohann, M., Vance, G.F., 1996. Carbon mobilization from the forest floor under red spruce in the northeastern USA. *Soil Biology and Biochemistry* 28, 1181-1191.
- Goldberg, E.D., 1985. *Black Carbon in the Environment*. Wiley, New York.
- Golding, C.J., Smernik, R.J., Birch, G.F., 2005. Investigation of the role of structural domains identified in sedimentary organic matter in the sorption of hydrophobic organic compounds. *Environmental Science and Technology* 39, 3925-3932.
- Gorecki, T., Namie, N.J., 2002. Passive sampling. *Trends Analytical and Chemistry* 21, 276-291.
- Goss, K.U., Eisenreich, S.J., 1995. Adsorption of organic compounds from water to mineral surfaces: A theoretical approach. *Environmental Chemistry* 35, 540-543.
- Gourlay, C., 2004. Biodisponibilité des hydrocarbures aromatiques polycycliques dans les écosystèmes aquatiques : influence de la matière organique naturelle et anthropique. *Géoscience et ressources naturelles*. à l'Ecole Nationale du Génie Rural, des Eaux et Forêts Centre de Paris, Paris, p. 212.
- Grathwohl, P., van der Sloot, H., 2007. Groundwater risk assessment at contaminated sites (GRACOS): Test methods and modeling approaches. In: Quevauviller, . RSC Publishing, Cambridge.
- Grathwohl, P., Susset, B., 2009. Comparison of percolation to batch and sequential leaching tests: Theory and data. *Waste Management* 29, 2681-2688.
- Greenwood, R., Mills, G., Vrana, B., 2007. *Passive sampling techniques in environmental monitoring*. Elsevier, Oxford.
- Gruber, A.D., Widenhouse, C.W., Mathes, S., Gruber, R.P., 2000. Exhaustive soxhlet extraction for the complete removal of residual compounds to provide a nonleaching silicone elastomer. *Journal of Biomedical Materials Research* 53, 445-448.
- Gschwend, P.M., Macfarlane, J.K., Reible, D.D., Hawthorne, S.B., Nakles, D.V., Lu, X., Thompson, T., 2011. Comparison of polymeric samplers for accurately assessing PCBs in pore waters. *Environmental Toxicology and Chemistry* 30, 1288-1296.
- Gu, B., Schmitt, J., Chen, Z., Liang, L., McCarthy, J.F., 1994. Adsorption and desorption of natural organic matter on iron oxide: Mechanisms and models. *Environmental Science and Technology* 28, 38-46.
- Guetzloff, T.F., Rice, J.A., 1994. Does humic-acid form a micelle. *Environmental Science and Technology* 152, 31-35.
- Guggenberger, G., Glaser, B., Zech, W., 1994. Heavy metal binding by hydrophobic and hydrophilic dissolved organic carbon fractions in a spodosol A and B horizon. *Water Air and Soil Pollution* 72, 111-127.
- Guha, S., Peters, C.A., Jaffe, P.R., 1999. Multisubstrate biodegradation kinetics of naphthalene, phenanthrene, and pyrene mixtures. *Biotechnology and Bioengineering* 65, 491-499.

- Gunasekara, A.S., Simpson, M.J., Xing, B.S., 2003. Identification and characterization of sorption domains in soil organic matter using structurally modified humic acids. *Environmental Science and Technology* 37.
- Gustafsson, Ö., Gschwend, P.M., 1997a. Chapter 24: Soot as a Strong Partition Medium for Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Aquatic Systems. *Molecular Markers in Environmental Geochemistry*.
- Gustafsson, Ö., Tell, J., Orem, D., 1997b. Selection of Representative TPH Fractions Based on Fate and Transport Considerations. *Amherts Scientific Publishers*, 102.
- Gustafsson, Ö., Bucheli, T.D., Kukulska, K., Andersson, M., Largeau, C., Rouzaud, J.N., Reddy, C.M., Eglinton, T.I., 2001. Evaluation of a protocol for the quantification of black carbon in sediments. *Global Biogeochemical Cycles* 15, 881-890.
- Guthie, E., Musella, J., 2009. Differences in pah desorption and sediment organic matter composition between non-vegetated and recently vegetated fuel-oiled sediments. *International Journal of Phytoremediation* 11, 463-478.
- Haddadi, S.H., Niri, V.H., Pawliszy, J., 2010. Study of desorption kinetics of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) from solid matrices using internally cooled coated fiber. *Analytica Chimica Acta* 652, 224-230.
- Haitzer, M., Abbt-Braun, G., Traunsperger, W., Steinberg, C.E.W., 1999. Effect of humic substances on the bioconcentration of polycyclic aromatic hydrocarbons: Correlations with spectroscopic and chemical properties of humic substances. *Environmental Toxicology and Chemistry* 18, 2782-2788.
- Hajnos, M., Sokolowska, Z., Jozefaciuk, G., Hoffmann, C., Renger, M., 1999. Effect of leaching of DOC on pore characteristic of a sandy soil. *Journal of Plant Nutrition and Soil Science* 162, 19-25.
- Hale, S.E., Martin, T.J., Goss, K.U., Arp, H.P.H., Werner, D., 2010. Partitioning of organochlorine pesticides from water to polyethylene passive samplers. *Environmental Pollution* 158, 2511-2517.
- Hammes, K., Schmidt, M.W.I., Smernik, R.J., Currie, L.A., Ball, W.P., Nguyen, T.H., Louchouart, P., Houel, S., Gustafsson, Ö., Elmquist, M., Cornelissen, G., Skjemstad, J.O., Masiello, C.A., Song, J., Peng, P., Mitra, S., Dunn, J.C., Hatcher, P.G., Hockaday, W.C., Smith, D.M., Hartkopf-Fröder, C., Böhmer, A., Luer, B., Huebert, B.J., Amelung, W., Brodowski, S., Huang, L., Zhang, W., Gschwend, P.M., Flores-Cervantes, D.X., Largeau, C., Rouzaud, J.-N., Rumpel, C., Guggenberger, G., Kaiser, K., Rodionov, A., Gonzalez-Vila, F.J., Gonzalez-Perez, J.A., de la Rosa, J.M., Manning, D.A.C., López-Capél, E., Ding, L., 2007. Comparison of black carbon quantification methods using reference materials from soil, water, sediment and the atmosphere, and implications for the global carbon cycle. *Global Biogeochemical Cycles* 21, 1-18.
- Hammes, K., Smernik, R.J., Skjemstad, J.O., Schmidt, M.W.I., 2008. Characterisation and evaluation of reference materials for black carbon analysis using elemental composition, colour, BET surface area and ¹³C NMR spectroscopy *Applied Geochemistry* 23, 2113-2122.
- Hansen, B.J., Paya-Perez, A.B., Rahman, M., Larsen, B.O., 1999. QSARs for Kow and Koc of PCB congeners: A critical examination of data, assumptions And statistical approaches. *Chemosphere* 39, 2209-2228.
- Harmsen, J., 2007. Measuring Bioavailability: From a Scientific Approach to Standard Methods. *Journal of Environmental Quality* 36, 1420-1428.
- Harris, K.A., Yunker, M.B., Dangerfield, N., P.S., R., 2011. Sediment-associated aliphatic and aromatic hydrocarbons in coastal British Columbia, Canada: Concentrations, composition, and associated risks to protected sea otters. *Environmental Pollution* 159, 2665-2674.
- Hatzinger, P.B., Alexander, M., 1995. Effect of Aging of Chemicals in Soil on Their Biodegradability and Extractability. *Environmental Science and Technology* 29, 537-545.
- Hawker, D.W., Connell, D.W., 1988. Hawker, D.W., Connell, D.W., 1988. Octanol-water partition coefficients of polychlorinated biphenyl congeners. *Environ Sci Technol* 22, 382-387. *Environmental Science and Technology* 22, 382-387.
- Haws, N.W., Ball, W.P., Bouwer, E.J., 2006. Modeling and interpreting bioavailability of organic contaminant mixtures in subsurface environments. *Journal of Contaminant Hydrology* 82, 522-592.
- Hawthorne, S.B., Grabanski, C.B., Miller, D.J., Kreitinger, J.P., 2005a. Solid-Phase Microextraction Measurement of Parent and Alkyl Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Milliliter Sediment Pore Water Samples and Determination of KDOC Values. *Environmental Science and Technology* 39, 2795-2803.

- Hawthorne, S.B., Miller, D.J., Grabanski, C.B., 2005b. Measuring Low Picogram Per Liter Concentrations of Freely Dissolved Polychlorinated Biphenyls in Sediment Pore Water Using Passive Sampling with Polyoxymethylene. *Analytical Chemistry* 81, 9472-9480.
- Hawthorne, S.B., Grabanski, C.B., Miller, D.J., 2006. Measured partitioning coefficients for parent and alkyl polycyclic aromatic hydrocarbons in 114 historically contaminated sediments: Part 1. KOC values. *Environmental Toxicology and Chemistry* 25, 2901-2911.
- Hawthorne, S.B., Grabanski, C.B., Miller, D.J., 2007. Measured partition coefficients for parent and alkyl polycyclic aromatic hydrocarbons in 114 historically contaminated sediments: Part 2. Testing the KOCKBC two carbon-type model. *Environmental Toxicology and Chemistry* 26, 2505-2516.
- Hawthorne, S.B., Grabanski, C.B., Miller, D.J., 2009. Solid-phase-microextraction measurement of 62 polychlorinated biphenyl congeners in milliliter sediment pore water samples and determination of KDOC values. *Analytical Chemistry* 81.
- Hawthorne, S.B., Grabanski, C.B., Miller, D.J., Arp, H.P.H., 2011. Improving Predictability of Sediment-Porewater Partitioning Models using Trends Observed with PCB-Contaminated Field Sediments. *Environmental Science and Technology* 45, 7365-7371.
- He, Y.W., Yediler, A., Sun, T.H., Kettrup, A., 1995. Adsorption of fluoranthene on soil and lava—effects of the organic carbon contents of adsorbents and temperature. *Chemosphere* 30, 141-150.
- Heister, K., Pols, S., Gustav Loch, J.P., Bosma, T.N.P., 2013. Desorption behaviour of polycyclic aromatic hydrocarbons after long-term storage of two harbour sludges from the port of Rotterdam, The Netherlands. *Journal of Soil and Sediments* 13, 1113-1122.
- Hennebert, P., Rebischung, F., 2013. Guide de classement des déchets selon leur dangerosité suivant le Code de l'Environnement et la réglementation SEVESO II (partie applicable aux déchets. In: DRC-12-125740-06310A, N. (Ed.). INERIS, p. 84.
- Heringa, M.B., Hermens, J.L.M., 2003. Measurement of free concentrations using negligible depletion-solid phase microextraction (nd-SPME). *Trends in Analytical Chemistry* 22, 575-587.
- Herring, J.R., 1985. Charcoal fluxes into sediments of the North Pacific Ocean: the Cenozoic record of burning., 1985. Charcoal fluxes into sediments of the North Pacific Ocean: the Cenozoic record of burning. Sundquist, E.T., Broecker, W.S. (Eds.), 419-442.
- Heuzé, G., 2002. luation Détaillée des Risques pour la santé Fiches techniques de présentation des modèles d'exposition. INERIS, p. 23.
- Hill, P.R., Conway, K., Lintern, D.G., Meulé, S., Picard, K., Barrie, J.V., 2008. Sedimentary processes and sediment dispersal in the southern Strait of Georgia. *Marine Environmental Research* 66, 39-48.
- Hjelmar, O., 2012. Description of the methodology used to set the leaching criteria for acceptance of waste at landfills for inert waste, landfills for non-hazardous waste accepting stable, non-reactive hazardous waste and landfills for hazardous waste listed in Council Decision 2003/33/EC. TAC Landfill Directive, p. 11.
- Holm, G., 2013. Sustainable Management of Contaminated Sediments. Swedish Geotechnical Institute, p. 82.
- Hong, L., Ghosh, U., Mahajan, T., Zare, R.N., Luthy, R.G., 2003. PAH sorption mechanism and partitioning behavior in lampblack-impacted soils from former oil-gas plant sites. *Environmental Science and Technology* 16, 3625-3634.
- Hong, X., Jean, Y.C., Yang, H., Jordan, S.S., Koros, W.J., 1996. Freevolume hole properties of gas-exposed polycarbonate studied by positron annihilation lifetime spectroscopy. *Macromolecules* 29, 7859-7864.
- Hu, J., Aiken, M.D., 2012. Desorption of polycyclic aromatic hydrocarbons from field-contaminated soil to a two-dimensional hydrophobic surface before and after bioremediation. *Chemosphere* 89, 542-547.
- Huang, W., Peng, P., Yu, Z., Fu, J., 2003. Effects of organic matter heterogeneity on sorption and desorption of organic contaminants by soils and sediments. *Applied Geochemistry* 18, 955-972.
- Huckins, J.N., Tubergen, M.W., Manuweera, G.K., 1990. Semipermeable membrane devices containing model lipid: A new approach to monitoring the availability of lipophilic contaminants and estimating their bioconcentration potential. *Chemosphere* 20, 533-552.

- Huckins, J.N., Manuweera, G.K., Petty, J.D., Mackay, D., Lebo, J.A., 1993. Lipid-containing semipermeable membrane devices for monitoring organic contaminants in water. *Environmental Science and Technology* 27, 2489-2496.
- Huckins, J.N., Petty, J.D., Orazio, C.E., Lebo, J.A., Clark, R.C., Gibson, V.L., Gala, W.R., Echols, K.R., 1999. Determination of uptake kinetics (sampling rates) by lipid-containing semipermeable membrane devices (SPMDs) for polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in water. *Environmental Science and Technology* 33, 3918-3923.
- Huckins, J.N., Petty, J.D., Lebo, J.A., Almeida, F.V., Booij, K., Alvarez, D.A., Cranor, W.L., Clark, R.C., Mogenssen, B.B., 2002. Development of the Permeability/Performance Reference Compound Approach for In Situ Calibration of Semipermeable Membrane Devices. *Environmental Science and Technology* 36, 85-91.
- Huckins, J.N., Petty, J.D., Booij, K., 2006. *Monitors of Organic Chemicals in the Environment*. Springer, New York.
- Hur, J., Schlautman, M.A., 2004. Influence of humic substance adsorptive fractionation on pyrene partitioning to dissolved and mineral-associated humic substances. *Environmental Science and Technology* 38.
- Hurlbut, C.S., Klein, C., 1977. *Manual of Mineralogy*. 19th edition. Wiley, New York, London.
- Hyotylainen, T., Riekkola, M.L., 2007. Potential of effective extraction techniques and new analytical systems for profiling the marine environment. *Trends Analytical and Chemistry* 26, 788-808.
- Imai, A., Fukushima, T., Matsushige, K., Hwan Kim, Y., 2001. Fractionation and characterization of dissolved organic matter in a shallow eutrophic lake, its inflowing rivers, and other organic matter sources. *Water Research* 35, 4019-4028.
- Isaure, M.P., 2001. Spéciation et transfert du zinc dans un dépôt de sédiments de curage contaminés: évolution le long du profil pédogénétique. Université Joseph-Fourier - Grenoble I, p. 358.
- Isaure, M.P., Manceau, A., Geoffroy, N., Laboudigue, A., Tamura, N., Marcus, M.A., 2005. Zinc mobility and speciation in soil covered by contaminated dredged sediment using micrometer-scale and bulk-averaging X-ray fluorescence, absorption and diffraction techniques. *Geochimica Cosmochimica Acta* 69, 1173-1198.
- Ishiwatari, R., Yamamoto, S., Handa, N., 1995. Characterization of sinking particles in the ocean by pyrolysis-gas chromatography/mass spectrometry. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* 32, 75-89.
- Jahnke, A., Mayer, P., McLachlan, M.S., 2012. Sensitive equilibrium sampling to study polychlorinated biphenyl disposition in baltic sea sediment. *Environmental Science and Technology* 46, 10114-10122.
- Jardine, P., Weber, N., McCarthy, J., 1989. Mechanisms of dissolved organic carbon adsorption on soil. *Soil Science Society of America Journal* 53, 1378-1385.
- Jayr, E., 2001. Devenir des hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP) en milieu crayeux : Sorption et biodegradation. INSA, Lyon, p. 193.
- Jee, V., Ward, B.D.M., Hughes, J.B., 1998. Aerobic slurry reactor treatment of phenanthrene contaminated sediment. *Water Research* 32, 1321-1239.
- Jensen, J., Mesman, M., 2007. Ecological risk assessment of contaminated land: Decision support for site specific investigations. RIVM report 711701047, Bilthoven, p. 138.
- Jensen, J., Hansen, B.J., 2012. Ecological risk assessment of contaminated sites Experiences and status in four European countries, The Netherlands, Norway, Sweden and The United Kingdom. Institut for Bioscience, Region Midtjylland, p. 56.
- Jeong, S., Wander, M.M., Kleinedam, S., Grathwohl, P., Ligouis, B., Werth, C.J., 2008. The role of condensed carbonaceous materials on the sorption of hydrophobic organic contaminants in subsurface sediments. *Environmental Science and Technology* 42, 1458-1464.
- Jia, J.J., Gao, S., Xue, Y.C., 2003. Sediment dynamic processes of the Yuehu inlet system, Shandong Peninsula, China Original Research Article Estuarine. Coastal and Shelf Science 57, 783-801.
- Jia, C.X., You, C., Pan, G., 2010. Effect of temperature on the sorption and desorption of perfluorooctane sulfonate on humic acid. *Journal Environmental Science* 22, 355-361.

- Johnsen, A.R., Wick, L.Y., Harms, Y., 2005. Principles of microbial PAH-degradation in soil. *Environmental Pollution* 133, 71-84.
- Johnson, W.P., Amy, G.L., 1995a. Facilitated transport and enhanced desorption of polycyclic aromatic hydrocarbons by natural organic matter in aquifer sediments. *Environmental Science and Technology* 29, 807-817.
- Johnson, W.P., Amy, G.L., Chapra, S.C., 1995b. Modeling of NOM-facilitated PAH transport through low-f(oc) sediment. *Journal of Environmental England* 121, 438-446.
- Johnson, M.D., Keinath, T.M., Weber, J.W.J., 2001. A distributed reactivity model for sorption by soils and sediments. Characterization and modeling of phenanthrene desorption rates. *Environmental Science and Technology* 35, 1688-1695.
- Jonker, M.T.O., Smedes, F., 2000. Preferential Sorption of Planar Contaminants in Sediments from Lake Ketelmeer, The Netherlands. *Environmental Science and Technology* 34, 1620-1626.
- Jonker, M.T.O., Koelmans, A.A., 2001. Polyoxymethylene solid phase extraction as a partitioning method for hydrophobic organic chemicals in sediment and soot. *Environmental Science and Technology* 35, 3742-3748.
- Jonker, M.T.O., Koelmans, A.A., 2002a. Extraction of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons from Soot and Sediment: Solvent Evaluation and Implications for Sorption Mechanism. *Environmental Science and Technology* 36, 4107-4113.
- Jonker, M.T.O., Koelmans, A.A., 2002b. Sorption of polycyclic aromatic hydrocarbons and polychlorinated biphenyls to soot and soot-like materials in the aqueous environment. Mechanistic Considerations. *Environmental Science and Technology* 36, 3725-3734.
- Jonker, M.T.O., Sinke, A.C., Brils, J., Koelmans, A.A., 2003. Sorption of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons to Oil Contaminated Sediment: Unresolved Complex? *Environmental Science and Technology* 37, 5197-5203.
- Jonker, M.T.O., Hawthorne, S.B., Koelmans, A.A., 2005. Extremely Slowly Desorbing Polycyclic Aromatic Hydrocarbons from Soot and Soot-like Materials: Evidence by Supercritical Fluid Extraction. *Environmental Science and Technology* 38.
- Jonker, M.T.O., Barendregt, A., 2006. Oil is sedimentary supersorbent for PolyChlorinated Biphenyls. *Environmental Science & Technology* 40, 3829-3835.
- Ju, D.Y., Young, T.M., 2004. Effects of competitor and natural organic matter characteristics on the equilibrium sorption of 1,2-dichlorobenzene in soil and shale. *Environmental Science and Technology* 38, 5863-5870.
- Kaiser, K., Zech, W., 1998. Soil dissolved organic matter sorption as influenced by organic and sesquioxide coatings and sorbed sulfate. *Soil Science Society of America Journal* 62, 129-136.
- Kalbe, U., Berger, W., Eckardt, J., Simon, F.G., Christoph, G., 2007. Results of interlaboratory comparisons of column percolation tests. *Journal of Hazardous Materials* 148, 714-720.
- Kalbe, U., Berger, W., Eckardt, J., Simon, F.G., 2008. Evaluation of leaching and extraction procedures for soil and waste. *Waste Management* 28, 1027-1038.
- Kalbitz, K., Solinger, S., Park, J.H., Michalzik, B., Matzner, E., 2000. Controls on the dynamics of dissolved organic matter in soils: a review. *Soil Science* 164.
- Kan, A.T., Fu, G., Hunter, M., Chen, W., Ward, C.H., Tomson, M.B., 1998. Irreversible sorption of neutral hydrocarbons to sediments : experimental observations and model predictions. *Environmental Science and Technology* 32, 892-902.
- Kan, A.T., Chen, W., Tomson, M.B., 2000. Desorption kinetics of neutral hydrophobic organic compounds from field-contaminated sediment. *Environmental Pollution* 108, 81-89.
- Kang, S.H., Xing, B.S., 2005. Phenanthrene sorption to sequentially extracted soil humic acids and humins. *Environmental Science and Technology* 39, 134-140.
- Kanzari, F., 2012. Étude de la contamination des sédiments de surface par des polluants organiques persistants (hydrocarbures, polychlorobiphényles et pesticides) dans des cours d'eau méditerranéens. Université d'Aix-Marseille, Aix en Provence, p. 333.

- Karapanagioti, H.K., Childs, J., Sabatini, D.A., 2001a. Impacts of heterogeneous organic matter on phenanthrene sorption: Different soil and sediment samples. *Environmental Science and Technology* 35, 4684-4690.
- Karapanagioti, H.K., Gossard, C.M., Strevett, K.A., Kolar, R.L., Sabatini, D.A., 2001b. Model coupling intraparticle diffusion/sorption, nonlinear sorption, and biodegradation processes. *Journal Of Contaminant Hydrology* 48, 1-21.
- Kärger, J., Ruthven, D.M., 1992. *Diffusion in Zeolites and other Microporous* John Wiley & Sons, New York.
- Karickhoff, S.W., Brown, D.S., Scott, T.A., 1979. Sorption of hydrophobic pollutants on natural sediments. *Water Research* 13.
- Karickhoff, S.W., 1980. Sorption kinetics of hydrophobic pollutants in natural sediments. In Baker RA, ed, *Contaminants and Sediments*. Ann Arbor Sciences.
- Karickhoff, S.W., Morris, K.R., 1985. Sorption dynamics of hydrophobic pollutants in sediments. *Environmental Toxicology and Chemistry* 4, 469-479.
- Keijzer, T.J.S., Middeldorp, P.F., van Alphen, M., van der Linde, P.R., Loch, J.P.G., 2002. Desorption behaviour of polycyclic aromatic hydrocarbons in harbour sludge from the Port of Rotterdam, the Netherlands. *Water Air and Soil Pollution* 136, 361-385.
- Kelsey, J., Kottler, B.D., Alexander, M., 1997. Selective Chemical Extractants To Predict Bioavailability of Soil-Aged Organic Chemicals. *Environmental Science and Technology* 31, 214-217.
- Kersten, M., Smedes, F., 2002. Normalization procedures for sediment contaminants in spatial and temporal trend monitoring. *Journal Environmental Monitoring* 4, 109-115.
- Khalil, M.F., Ghosh, U., Kreitinger, J.P., 2006. Role of weathered coal tar pitch in the partitioning of polycyclic aromatic hydrocarbons in manufactured gas plant site sediments. *Environmental Science and Technology* 40, 5681-5687.
- Khim, J.S., Lee, K.T., Kannan, K., Villeneuve, D.L., Giesy, J.P., Koh, C.H., 2001. Trace Organic Contaminants in Sediment and Water from Ulsan Bay and Its Vicinity, Korea. *Archives of Environmental Contamination and Toxicology* 40.
- Kim, S.B., Corapcioglu, M.Y., 2002. Contaminant transport in dual-porosity media with dissolved organic matter and bacteria present as mobile colloids. *Journal of Contaminant Hydrology* 59, 267-289.
- Kim, Y.J., Osako, M., 2003. Leaching characteristics of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) from spiked sandy soil. *Chemosphere* 51, 387-395.
- King, R.F., Royle, A., Putwain, P.D., Dickinson, N.M., 2006. Changing contaminant mobility in a dredged canal sediment during a three-year phytoremediation trial. *Environmental Pollution* 143, 318-326.
- Kleineidam, S., Rügner, H., Ligouis, B., Grathwohl, P., 1999. Organic matter facies and equilibrium sorption of phenanthrene. *Environmental Science and Technology* 33, 1637-1644.
- Kleineidam, S., Schüth, C., Grathwohl, P., 2002. Solubility normalized combined adsorption-partitioning sorption isotherms for organic pollutants. *Environmental Science and Technology* 36, 4689-4697.
- Knabner, P., Totsche, K.U., Kägel-Knabner, I., 1996. The modeling of reactive solute transport with sorption to mobile and immobile sorbents. Part I: Experimental evidence and model development. *Water Resources Research* 32, 1611-1622.
- Koelmans, A.A., Michiel, T.O., Jonker, M.T.O., Cornelissen, G., Bucheli, T.D., Van Noort, P.C.M., Gustafsson, Ö., 2006. Black carbon: The reverse of its dark side. *Chemosphere* 63, 365-377.
- Koelmans, A.A., Kaag, K., Sneekes, A., Peeters, A.T.H.M., 2009. Triple Domain in Situ Sorption Modeling of Organochlorine Pesticides, Polychlorobiphenyls, Polyaromatic Hydrocarbons, Polychlorinated Dibenzo-p-Dioxins, and Polychlorinated Dibenzofurans in Aquatic Sediments. *Environmental Science and Technology* 43, 8847-8853.
- Kohl, S.D., Rice, J.A., 1998. The binding of contaminants to humin: a mass balance. *Chemosphere* 36, 251-261.

- Kopinke, F.D., Ramus, K., Pöerschman, J., Georgi, A., 2011. Kinetics of Desorption of Organic Compounds from Dissolved Organic Matter. *Environmental Science and Technology* 45, 10013-10019.
- Kosson, D.S., van der Sloot, H.A., Sanchez, F., Garrabrants, A.C., 2002. An integrated framework for evaluating leaching in waste management and utilization of secondary materials. *Environmental Science and Technology* 19, 159-204.
- Kot, A., Zabiegła, B., Namie, N.J., 2000. Passive sampling for long-term monitoring of organic pollutants in water. *Trends Analytical and Chemistry* 19, 446-459.
- Kottler, B.D., Alexander, M., 2001. Relationship of properties of polycyclic aromatic hydrocarbons to sequestration in soil. *Environmental Pollution* 113, 293-298.
- Kottler, B.D., White, J.C., Kelsey, J.W., 2001. Influence of soil moisture on the sequestration of organic compounds in soil. *Chemosphere* 42, 893-898.
- Kot-Wasik, A., Zabiegala, B., Urbanowicz, M., Dominiak, E., Wasik, A., Namiesnik, J., 2007. Advances in passive sampling in environmental studies. *Analytica Chimica Acta* 602, 141-163.
- Kovarova-Kovar, K., Egli, T., 1998. Growth kinetics of suspended microbial cells: from single-substrate-controlled growth to mixed-substrate kinetics. *Microbiology and Molecular Biology* 62, 646-666.
- Kraaij, K., 2001. Sequestration and bioavailability of hydrophobic chemicals in sediment. *Universiteit Utrecht, Eindhoven*, p. 104.
- Kraaij, R., Mayer, P., Busser, F.J.M., Bolscher, M.V., Seinen, W., Tolls, J., 2003. Measured pore-water concentrations make equilibrium partitioning work - A data analysis. *Environmental Science and Technology* 37, 268-274.
- Kracht, O., 2001. Origin and genesis of dissolved organic matter. *Max Planck Institut für biogeochemie*, p. 146.
- Kramer, N.I., Eijkeren, J.C.H., Hermens, J.L.M., 2007. Influence of albumin on sorption kinetics in solid-phase microextraction: consequences for chemical analyses and uptake processes. *Analytical Chemistry* 79, 6941-6948.
- Krop, H.B., Van Noort, P.C.M., Govers, H.A.J., 2001. Determination and theoretical aspects of the equilibrium between dissolved organic matter and hydrophobic organic micropollutants in water (K-doc). *Reviews of Environmental Contamination and Toxicology* 169, 1-122.
- Kukkonen, J., Oikari, A., 1991. Bioavailability of organic pollutants in boreal waters with varying levels of dissolved organic material. *Water Research* 25, 455-463.
- Kukkonen, J., McCarthy, J.F., Oikari, A., 1990. Effects of XAD- 8 fractions of dissolved organic carbon on the sorption and bioavailability of organic micropollutants. *Archives of Environmental Contamination and Toxicology* 19, 551-557.
- Kukkonen, J., Landrum, P.F., Mitra, S., Gossiaux, D.C., Gunnarsson, J., Weston, D., 2003. Sediment Characteristics Affecting Desorption Kinetics of Select PAH and PCB Congeners for Seven Laboratory Spiked Sediments. *Environmental Science and Technology* 37, 4656-4663.
- Labanowski, J., 2004. Matière organique naturelle et anthropique: vers une meilleure compréhension de sa réactivité et de sa caractérisation. *Faculté des Sciences et Techniques - Ecole Nationale Supérieure d'Ingénieurs de Limoges - Laboratoire de Sciences de l'Eau et de l'Environnement. Université de Limoges, Limoges*, p. 199.
- Lafhaj, Z., Saliceto, A., Cohen, S.L., Coudray, Y., Huynh, T.T., Le Guen, B., Anguoni, F., 2007. The use of the Novosol process for the treatment of polluted marine sediment. *Journal of Hazardous Materials* 143, 606-612.
- Lamoureux, E.M., Brownawell, B.J., *Environ. Toxicol. Chem.* 1999, 1733., 1999. Chemical and biological availability of sediment-sorbed hydrophobic organic contaminants. *Environmental Toxicology and Chemistry* 18, 1733-1741.
- Landrum, P.F., Robinson, S.D., Gossiaux, D.C., You, J., Lydy, M.J., Mitra, S., Ten Hulscher, T.E.M., 2007. Predicting bioavailability of sediment-associated organic contaminants for *Diporeia* spp. and *Oligochaetes*. *Environmental Science and Technology* 41, 6442-6447.

- Langenfeld, J.J., Hawthorne, S.B., Miller, D.J., 1996. Quantitative analysis of fuel-related hydrocarbons in surface water and wastewater samples by solid-phase microextraction. *Journal of Analytical Chemistry* 68, 144-155.
- Laor, Y., Rebhun, M., 2002. Evidence for nonlinear binding of PAHs to dissolved humic acids. *Environmental Science and Technology* 36, 955-961.
- Latawiec, A.E., Reid, B.J., 2010. Sequential extraction of polycyclic aromatic hydrocarbons using subcritical water. *Chemosphere* 78, 1042-1048.
- Latawiec, A.E., Simmons, P., Reid, B.J., 2010. Decision-makers' perspectives on the use of bioaccessibility for risk-based regulation of contaminated land. *Environment International* 36, 383-389.
- Le Dreau, Y., 1996. Utilisation des marqueurs biogéochimiques pour le suivi de l'évolution in situ de résidus pétroliers dans des sédiments marins. Aix-Marseille 2, Marseille.
- Lead, J.R., Wilkinson, K.J., 2007. Environmental Colloids and Particles: Current Knowledge and Future Developments. *Environmental Colloids and Particles*, 1-16.
- Leaute, F., 2008. Biogéochimie des contaminants organiques HAP, PCB, pesticides organochlorés dans les sédiments de l'étang de Thau. Université Pierre et Marie Curie, p. 255.
- LeBoeuf, E.J., Weber, W.J., 1997. A distributed reactivity model for sorption by soils and sediments. 8. Sorbent organic domains: discovery of a humic acid glass transition and an argument for a polymer-based model. *Environmental Science and Technology* 31, 1697-1702.
- LeBoeuf, E.J., Weber, W.J., 2000. Macromolecular characteristics of natural organic matter. 1. Insights from glass transition and enthalpic relaxation behavior. *Environmental Science and Technology* 34, 3623-3631.
- Lee, S., Gan, J., Liu, W.P., Anderson, M.A., 2003. Evaluation of K_d underestimation using solid phase microextraction. *Environmental Science and Technology* 37, 5597-5602.
- Lei, L., Suidan, M.T., Khodadoust, A.P., Tabak, H.H., 2004. Assessing the Bioavailability of PAHs in Field-Contaminated Sediment Using XAD-2 Assisted Desorption. *Environmental Science and Technology* 38, 1786-1793.
- Lei, L., Khodadoust, A.P., Suidan, M.T., Tabak, H.H., 2005. Biodegradation of sediment-bound PAHs in field-contaminated sedimen. *Water Research* 39, 349-361.
- Lennartz, B., Louchart, X., 2007. Effect of drying on the desorption of diuron and terbuthylazine from natural soils. *Environmental Pollution* 146, 180-187.
- Leppänen, M.T., Landrum, P.F., Kukkonen, J.V.K., Greenberg, M.S., Burton, G.A., Robinson, S.D., Gossiaux, D.C., 2003. Investigating the role of desorption on the bioavailability of sediment-associated 3,4,3',4'-tetrachlorobiphenyl in benthic invertebrates. *Environmental Toxicology and Chemistry* 22, 2861-2871.
- Li, H., Chena, J., Wua, W., Piao, X., 2010. Distribution of polycyclic aromatic hydrocarbons in different size fractions of soil from a coke oven plant and its relationship to organic carbon content. *Journal of Hazardous Materials* 176, 729-734.
- Li, J., Mgonella, M.K., Bzdusek, P.A., Christensen, E.R., 2005. PCB congeners and dechlorination in sediments of Upper Sheboygan River, Wisconsin. *Journal of Great Lakes Research* 31, 174-186.
- Li, X., Li, P., Lin, X., Zhang, C., Li, Q., Gong, Z., 2008. Biodegradation of aged polycyclic aromatic hydrocarbons (pahs) by microbial consortia in soil and slurry phases. *Journal of Hazardous Materials* 150, 21-26.
- Liechty, H.O., Kuuseoks, E., Mroz, G.D., 1995. Dissolved organic carbon in northern hardwood stands with differing acidic inputs and temperature regimes. *Journal of Environmental Quality* 24, 927-933.
- Lions, J., 2004. Etude hydrogéochimique de la mobilité de polluants inorganiques dans des sédiments de curage mis en dépôt. Ecole Nationale Supérieure des Mines de Paris, Paris, p. 260.
- Lions, J., Van der Lee, J., Guérin, V., Bataillard, P., Laboudigue, A., 2007. Zinc and Cadmium Mobility in a 5-Year-Old Dredged Sediment Deposit: Experiments and Modelling. *Journal of Soil and Sediments* 7, 207-215.
- Lister, H., Alexander, M., 2000. Accumulation of phenanthrene and pyrene in rhizosphere soil. *Chemosphere* 40, 11-14.

- Liu, Z., Lee, C., 2006. Drying effects on sorption capacity of coastal sediment: The importance of architecture and polarity of organic matter. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 70, 3313-3324.
- Loehr, R.C., Webster, M.T., 1996. Performance of long-term, field-scale bioremediation processes. *Journal of the Hazard Materials* 50, 105-128.
- Loehr, R.C., Lamar, M.R., Poppendieck, D.G., 2003. A protocol to estimate the release of anthropogenic hydrocarbons from contaminated soils. *Environmental Toxicology and Chemistry* 22, 2202-2208.
- Lohmann, R., Lammel, G., 2004. Adsorptive and absorptive contributions to the gas-particle partitioning of polycyclic aromatic hydrocarbons: state of knowledge and recommended parametrization for modeling. *Environmental Science and Technology* 38.
- Lohmann, R., MacFarlane, J.K., Gschwend, P.M., 2005. Importance of black carbon to sorption of native PAHs, PCBs, and PCDDs in Boston and New York Harbor sediments. *Environmental Science and Technology* 39, 141-148.
- Lohmann, R., 2012. Critical review of low-density polyethylene's partitioning and diffusion coefficients for trace organic contaminants and implications for its use as a passive sampler. *Environmental Science and Technology* 46, 606-618.
- Lohmann, R., Booij, K., Smedes, F., Vrana, B., 2012. Use of passive sampling devices for monitoring and compliance checking of POP concentrations in water. *Environmental Science and Pollution Research* 19, 1885-1895.
- Lopez-Ramon, V., Moreno-Castilla, C., Rivera-Utrilla, J., Radovic, L.R., 2003. Ionic strength effects in aqueous phase adsorption of metal ions on activated carbons. *Carbon* 41, 2020-2022.
- Lors, C., Tiffreau, C., Laboudigue, A., 2004. Effects of bacterial activities on the release of heavy metals from contaminated dredged sediments. *Chemosphere* 56, 619-630.
- Lourino-caban, B., Lesven, L., Charriau, A., Billon, G., Ouddane, B., Boughriet, A., 2011. Potential risks of metals toxicity in contaminated sediments of Deûle river in Northern France. *Journal of Hazardous Materials* 186, 2121-2137.
- Lu, X., Reible, D.D., Fleeger, J.W., 2006. Bioavailability of polycyclic aromatic hydrocarbons in field-contaminated anacostia river (washington, dc) sediment *Environmental Toxicology and Chemistry* 25, 2869-2874.
- Lu, Y., Pignatello, J.J., 2002. Demonstration of the "conditioning effect" in soil organic matter in support of a pore deformation mechanism for sorption hysteresis. *Environmental Science and Technology* 36, 4553-4561.
- Lu, Y., Pignatello, J.J., 2004a. History-Dependent Sorption in Humic Acids and a Lignite in the Context of a Polymer Model for Natural Organic Matter. *Environmental Science and Technology* 38, 5853-5862.
- Lu, Y.F., Pignatello, J.J., 2004b. Sorption of apolar aromatic compounds to soil humic acid particles affected by aluminum(III) ion crosslinking. *Journal Environmental Quality* 33, 1314-1321.
- Lundquist, E.J., Jackson, L.E., Scow, K.M., Hsu, C., 1999. Changes in microbial biomass and community composition, and soil carbon and nitrogen pools after incorporation of rye into three California agricultural soils. *Soil Biology and Biochemistry* 31, 221-236.
- Luthy, R.G., Aiken, G.R., Brusseau, M.L., Cunningham, S.D., Gschwend, P.M., Pignatello, J.J., Reinhard, M., Traina, S.J., Weber, J.W.J., Westall, J.C., 1997. Sequestration of hydrophobic organic contaminants by geosorbents. *Environmental Science and Technology* 31, 3341-3347.
- Luthy, R.G., Allen-King, R.M., Brown, D.S., Dzombak, D.A., Fendorf, S.E., Giesy, J.P., Hughes, J.B., Luoma, S.N., Malone, L.A., Menzie, C.A., Roberts, S.M., Ruby, M.V., Schulz, T.W., Smets, B.F., 2003. Bioavailability of Contaminants in Soils and Sediments: Processes, Tools, and Applications. The National Academie Press, Washington, D.C.
- Ma, Y.G., Lei, Y.D., Xiao, H., Wania, F., Wang, W.H., 2010. Critical Review and Recommended Values for the Physical-Chemical Property Data of 15 Polycyclic Aromatic Hydrocarbons at 25 °C. *Journal of Chemical & Engineering Data* 55, 819-825.
- Mackay, D., 1991. Multimedia Environmental Models: The Fugacity Approach. Lewis Publishers, Chelsea.

- Mackay, D., Shiu, W.Y., Ma, K.C.I., 1992. Illustrated Handbook of Physical-Chemical Properties and Environmental Fate for Organic Chemicals. Volume II: Polynuclear Aromatic Hydrocarbons, Polychlorinated Dioxins, and Dibenzofurans. Lewis Publishers, Boca Raton.
- Mackenzie, A.S., Patience, R.L., Maxwell, J.R., Vandenbroucke, M., Durand, B., 1980. Molecular parameters of maturation in the Toarcian shales, Paris Basin, France. 1, Changes in the configuration of acyclic isoprenoid alkanes, steranes, and triterpanes. *Geochimica Cosmochimica Acta* 44, 1709-1721.
- Mackosso, R., 2010. Etude bibliographique de l'impact des opérations de dragage des sédiments continentaux sur la qualité physico-chimique des eaux douces superficielles - ONEMA (action 2010 n°23), Interreg IV INERIS, Aix en Provence, p. 143.
- Macleod, C.A.J., Semple, K.T., 2003. Sequential extraction of low concentrations of pyrene and formation of non-extractable residues in sterile and non-sterile soils. *Soil Biology & Biochemistry* 35, 1443-1450.
- Mader, B.T., Uwe-Goss, K., Eisenreich, S.J., 1997. Sorption of nonionic, hydrophobic organic chemicals to mineral surfaces. *Environmental Science and Technology* 31, 1079-1086.
- Madlener, I., Henzler, R., Grathwohl, P., 2003. Material investigations to determine the leaching behaviour of PAHs at elevated temperatures. In: (SOWA), I.P.o.t.n.I.W.o.G.R.A.a.C.S.G.a.I.S.a.W.P. (Ed.), Tübingen, Germany, Center for Applied Geosciences.
- Madrid, Y., Zayas, Z.P., 2007. Water sampling: Traditional methods and new approaches in water sampling strategy. *Trends Analytical and Chemistry* 26, 293-299.
- Magar, V.S., Brenner, R.C., Johnson, G.W., Quensen, J.F., 2005. Long-term recovery of PCB-contaminated sediments at the Lake Hartwell superfund site: PCB dechlorination. 2. Rates and extent. *Environmental Science and Technology* 39, 3548-3554.
- Magee, B.R., Lion, L.W., Lemley, A.T., 1991. Transport of dissolved organic macromolecules and their effect on the transport of phenanthrene in porous media. *Environmental Science and Technology* 25, 323-331.
- Mao, J.D., Hundal, L.S., Thompson, M.L., Schmidt-Rohr, K.S., 2002. Correlation of poly(methylene)-rich amorphous aliphatic domains in humic substances with sorption of a nonpolar organic contaminant, phenanthrene. *Environmental Science and Technology* 36, 929-936.
- Marot, F., 1997. Caractérisation et traitement des sédiments de dragage contenant des polluants métalliques. Génie Civil et Environnement. Université du Havre, p. 245.
- Marumoto, T., Kai, H., Yoshida, T., Harada, T., 1977. Dry effect on mineralization of microbial cells and their cell walls in soil and contribution of microbial cell walls as source of decomposable soil organic matter due to drying. *Soil Science Plant Nutrition* 23, 1-19.
- Maruya, K.A., Risebrough, R.W., Horne, A.J., 1996. Partitioning of Polynuclear Aromatic Hydrocarbons between Sediments from San Francisco Bay and Their Porewaters. *Environmental Science and Technology* 30, 2942-2947.
- Mashum, M., Farmer, V.C., 1985. Origin and assessment of water repellency of a sandy south Australian soil. *Australian Journal of Soil Research* 23, 623-626.
- Masiello, C.A., 2004. New directions in black carbon organic geochemistry *Marine Chemistry*, 201-213.
- Mayer, P., Vaes, W.H.J., Hermens, J.L.M., 2000. Absorption of Hydrophobic Compounds into the Poly(dimethylsiloxane) Coating of Solid-Phase Microextraction Fibers: High Partition Coefficients and Fluorescence Microscopy Images. *Analytical Chemistry* 72, 459-464.
- Mayer, P., Tolls, J., Hermens, J.L.M., Mackay, D., 2003. . *Environmental Science and Technology* 37, 186., 2003. Equilibrium sampling devices. *Environmental Science and Technology* 37, 186-193.
- Mayer, P., Karlson, U., Christensen, P.S., Johnsen, A.R., Trapp, S., 2005. Quantifying the Effect of Medium Composition on the Diffusive Mass Transfer of Hydrophobic Organic Chemicals through Unstirred Boundary Layers. *Environmental Science and Technology* 39, 6123-6129.
- Mayer, P., Fernqvist, M.M., Christensen, P.S., Karlson, U., Trapp, S., 2007. Enhanced Diffusion of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Artificial and Natural Aqueous Solutions. *Environmental Science and Technology* 41, 6148-6155.

- Mazzella, N., Bonnet, M., Boudigues, M., Delest, B., Huppert, J., Madigou, C., Méchin, B., Moreira, S., Obeidy, C., Delmas, F., 2008. Suivi de la contamination du bassin versant charentais par les pesticides. Cemagref, Agence de l'Eau Adour-Garonne., p. 123.
- McCarthy, J.F., Jimenez, B.D., 1985. Reduction in bioavailability to bluegills of polycyclic aromatic hydrocarbons bound to dissolved humic material. *Environmental Toxicology and Chemistry* 4, 511-521.
- McCarthy, J.F., Robertson, L.E., Burrus, L.W., 1989. Association of benzo[a]pyrene with dissolved organic matter: Prediction of KDO M from structural and chemical properties of the organic matter. *Chemosphere* 19, 1911-1920.
- McCarthy, J.F., Zachara, J.M., 1989. Subsurface transport of contaminants. *Environmental Science and Technology* 23, 496-502.
- McDonald, M.G., Harbaugh, A.W., 1988. A modular three-dimensional finite-difference ground-water flow model, Technical report. U.S. Geol. Survey, Reston.
- McDonald, S., Bishop, A.G., Prenzler, P.D., Robards, K., 2004. Analytical chemistry of freshwater humic substances. *Analytical Chimica Acta* 527, 105-124.
- McDowell, W.H., Wood, T., 1984. Soil processes control dissolved organic carbon concentration in stream water. *Soil Science* 137, 23-32.
- McGroddy, S.E., Farrington, J.W., 1995. Sediment porewater partitioning of polycyclic aromatic hydrocarbons in three cores from Boston Harbor, Massachusetts. *Environmental Science and Technology* 29, 1542-1550.
- McNamara, S.W., Ghosh, U., Dzombak, D.A., Weber, A.S., Smith, J.R., Luthy, R.G., 2005. Effect of Oil on Polychlorinated Biphenyl Phase Partitioning During Land Biotreatment of Impacted Sediment. *Journal Environmental Engineering* 131, 278-286.
- Meckenstock, R.U., Annweiler, E., Michaelis, W., Richnow, H.H., Schink, B., 2000. Anaerobic Naphthalene Degradation by a Sulfate-Reducing Enrichment Culture. *Applied and Environmental Microbiology* 66, 2743-2747.
- Merkelbach, R.C.M., Leeuwangh, P., Deneer, J., 1993. The role of hydrophobicity in the association of polychlorinated biphenyl congeners with humic acid. Elsevier science, Amsterdam.
- MFE, 2008. Circulaire du 4 juillet 2008 relative à la procédure concernant la gestion des sédiments lors de travaux ou d'opérations impliquant des dragages ou curages maritimes et fluviaux BO du MEEDDAT n° 2008/15 du 15 aout 2008.
- Miège, C., Mazzella, N., Schiavone, S., Dabrin, A., Berho, C., Ghestem, J.P., Gonzalez, C., Gonzalez, J.L., Lalere, B., Lardy-Fontan, S., Lepot, B., Munaron, D., Tixier, C., Togola, A., Coquery, M., 2007. An in situ intercomparison exercise on passive samplers for monitoring metals, polycyclic aromatic hydrocarbons and pesticides in surface waters. *Trends in Analytical Chemistry* 36, 128-143.
- Mikutta, R., Mikutta, C., 2006. Stabilization of organic matter at icropores (<2 nm) in acid forest subsoils. *Soil Science Society of America Journal* 70, 2049-2056.
- Milne, C.J., Kinniburgh, D.G., Tipping, E., 2001. Generic NICA-Donnan Model Parameters for Proton Binding by Humic Substances. *Environmental Science and Technology* 35, 2049-2059.
- Milne, C.J., Kinniburgh, D.G., Van Riemsdijk, W.H., Tipping, E., 2003. Generic NICA-Donnan Model Parameters for Metal-Ion Binding by Humic Substances. *Environmental Science and Technology* 37, 958-971.
- Misko, P., Grosdemange, D., Bougio, Y., 2008. Guide pour la gestion durable des déblais de dragage portuaires contaminés en France. CETMEF, INVIVO, p. 61.
- Moermond, C.T.A., Roozen, F.C.J.M., Zwolsman, J.J.G., Koelmans, A.A., 2004. Uptake of sediment-bound bioavailable polychlorobiphenyls by benthivorous carp (*Cyprinus carpio*). *Environmental Science and Technology* 38, 4503-4509.
- Moermond, C.T.A., Zwolsman, J.J.G., Koelmans, A.A., 2005. Black carbon and ecological factors affect variation of in situ BSAFs for hydrophobic organic compounds in flood plain lakes. *Environmental Science and Technology* 39, 3101-3109.

- Molson, J.W., Frind, E.O., Van Stempvoort, D.R., Lesage, S., 2002. Humic acid enhanced remediation of an emplaced diesel source in groundwater: 2. Numerical model development and application. *Journal of Contaminant Hydrology* 54, 277-305.
- Monod, J., 1949. The growth of bacterial cultures. *Annual Review of Microbiology* 3, 371-394.
- Montes, C.R., Lucas, Y., Pereira, O.J.R., Achard, R., Grimald, i.M., Melfi, A.J., 2011. Deep plantderived carbon storage in Amazonian podzols. *Biogeosciences* 8, 113-120.
- Monteyne, E., Roose, P., Janssen, C.R., 2013. Application of a silicone rubber passive sampling technique for monitoring PAHs and PCBs at three Belgian coastal harbours *Chemosphere* 91, 390-398.
- Moon, J.W., Goltz, M.N., Ahn, K.H., Park, J.W., 2003. Dissolved organic matter effects on the performance of a barrier to polycyclic aromatic hydrocarbon transport by groundwater. *Journal of Contaminant Hydrology* 60, 307-326.
- Morehead, N.R., Eadie, B.J., Lake, B., Landrum, B.F., Bemmer, D., 1986. The sorption PAH onto dissolved organic matter in Lake Michigan waters. *Chemosphere* 15, 403-412.
- Mouvet, C., 2013. Test du protocole d'écotoxicologie (critère H14) pour l'évaluation du caractère dangereux de sédiments destinés à une gestion à terre. Rapport Final. BRGM/RP-61420-FR. BRGM, p. 51.
- Mulholland, P.J., Dahm, C.N., David, M.B., DiToro, D.M., Fisher, T.R., Kögel-Knabner, I., Meybeck, M.H., Meyer, J.L., Sedell, J.R., 1990. What are the temporal and spatial variations of organic acids at the ecosystem level? In: *Organic Acids in Aquatic Ecosystems*. John Wiley & Sons, Chichester.
- Müller, J.F., Manomani, K., Mortimer, M.R., McLachlan, M.S., 2001. Partitioning of polycyclic aromatic hydrocarbons in the polyethylene/water system. *Journal of Analytical Chemistry* 316, 816-822.
- Murphy, E.M., Zachara, J.M., Smith, S.C., Phillips, J.L., Wltsma, T.W., 1994. Interaction of Hydrophobic Organic Compounds with Mineral-Bound Humic Substances. *Environmental Science and Technology* 28, 1291-1299.
- Naes, K., Axelman, J., Naf, C., Broman, D., 1998. Role of soot carbon and other carbon matrices in the distribution of PAHs among particles, DOC, and the dissolved phase in the effluent and recipient waters of an aluminum reduction plant. *Environmental Science and Technology* 32, 1786-1792.
- Nam, K., Alexander, M., 1998. Role of nanoporosity and hydrophobicity in sequestration and bioavailability : tests with model solids. *Environmental Science and Technology* 32, 71-74.
- Nam, K., Kim, J.Y., 2001. Role of loosely bound humic substances and humin in the bioavailability of phenanthrene aged in soil. *Environmental Pollution* 118, 427-433.
- Nguyen, T.H., Brown, R.A., Ball, W.P., 2004. An evaluation of thermal resistance as a measure of black carbon content in diesel soot, wood char, and sediment. *Organic Geochemistry* 35, 217-234.
- Nguyen, T., Uwegoss, K., Ball, W., 2005. Polyparameter Linear Free Energy Relationships for Estimating the Equilibrium Partition of Organic Compounds between Water and the Natural Organic Matter in Soils and Sediments *Environmental Science and Technology* 39, 913-924.
- Ni, J.Z., Luo, Y.M., Wei, R., Li, X.H., 2008. Distribution of polycyclic aromatic hydrocarbons in particle-size separates and density fractions of typical agricultural soils in the Yangtze River Delta, east China. *European Journal of Soil Science* 59, 1020-1026.
- Nocentini, M., Pinelli, D., 2001. Biodegradation of pahs in aggregates of a low permeability soil. *Soil and Sediment Contamination An International Journal* 10, 211-226.
- Northcott, G.L., Jones, K.C., 2000. Experimental approaches and analytical techniques for determining organic compound bound residues in soil and sediment. *Environmental Pollution* 108, 19-43.
- Northcott, G.L., Jones, K.C., 2001. Partitioning, Extractability, and Formation of Nonextractable PAH Residues in Soil. 1. Compound Differences in Aging and Sequestration. *Environmental Science and Technology* 35, 1103-1110.
- Oen, A.M.P., Breedveld, G.D., Kalaitzidis, S., Christanis, K., Cornelissen, G., 2006a. How quality and quantity of organic matter affect polycyclic aromatic hydrocarbon desorption from Norwegian harbor sediments. *Environmental Toxicology and Chemistry* 25, 1258-1267.

- Oen, A.M.P., Cornelissen, G., Breedveld, G.D., 2006b. Relation between PAH and black carbon contents in size fraction of Norwegian harbor sediments. *Environmental Pollution* 141, 370-380.
- Oen, A.M.P., Schaanning, M., Ruusb, A., Cornelissen, G., Källqvist, T., Breedveld, G.D., 2006c. Predicting low biota to sediment accumulation factors of PAHs by using infinite-sink and equilibrium extraction methods as well as BC-inclusive modeling. *Chemosphere* 64, 1412-1420.
- Oen, A.M.P., Janssen, E.M.L., Cornelissen, G., Breedveld, G.D., Eek, E., Luthy, R.G., 2011. In Situ Measurement of PCB Pore Water Concentration Profiles in Activated Carbon-Amended Sediment Using Passive Samplers. *Environmental Science and Technology* 45, 4053-4059.
- Ofjord, G.D., Puhakka, J.A., Ferguson, J.F., 1994. Reductive dechlorination of aroclor 1254 by marine sediment cultures. *Environmental Science and Technology* 28, 2286-2294.
- Opel, O., Palma, W.U., Steffen, D., Wolfgang, K.L.R., 2011. Inside-sediment partitioning of PAH, PCB and organochlorine compounds and inferences on sampling and normalization methods. *Environmental Pollution* 159, 924-931.
- Orecchio, S., Mannino, M.R., 2010. Chemical speciation of polycyclic aromatic hydrocarbons in sediments: Partitioning and extraction of humic substances. *Marine Pollution Bulletin* 60, 1175-1181.
- Oros, D.R., J.R.M., R., 2004. Polycyclic aromatic hydrocarbons in San Francisco estuary sediments. *Marine Chemistry* 86, 169-184.
- Oste, L., Temminghoff, E., Van Riemsdijk, W., 2002. Solid-solution partitioning of organic matter in soils as influenced by an increase in pH or Ca concentration. *Environmental Science and Technology* 36, 208-214.
- Ouyang, G., Pawliszyn, J., 2007. Configurations and calibration methods for passive sampling techniques. *Journal of Chromatography* 1168, 226-235.
- Padox, J.M., Hennebert, P., 2010a. Qualité chimique des sédiments fluviaux en France. Synthèse des bases de données disponibles. Convention ONEMA INERIS, Aix-en-provence, p. 69.
- Padox, J.M., Hennebert, P., Mancipopi, L., 2010b. Qualité chimique des sédiments marins en France : Synthèse des bases de données disponibles. Convention ONEMA INERIS Aix-en-provence, p. 93.
- Pagano, J.J., Scrudato, R.J., Roberts, R.N., Bemis, J.C., 1995. Reductive dechlorination of PCB-contaminated sediments in an anaerobic bioreactor system. *Environmental Science and Technology* 29.
- Pakdeesasuk, U., Lee, C.M., Coates, J.T., Freedman, D.L., 2005. Assessment of natural attenuation via in situ reductive dechlorination of polychlorinated biphenyls in sediments of the twelve mile creek arm of Lake Hartwell, SC. *Environmental Science and Technology* 39, 945-952.
- Pan, B., Xing, B.S., Liu, W.X., Tao, S., Lin, X.M., Zhang, X.M., Zhang, Y.X., Xiao, Y., Dai, H.C., Yuan, H.S., 2006. Distribution of sorbed phenanthrene and pyrene in different humic fractions of soils and importance of humin. *Environmental Pollution* 143, 24-33.
- Pan, B., Ghosh, S., Xing, B.S., 2007. Nonideal binding between dissolved humic acids and polyaromatic hydrocarbons. *Environmental Science and Technology* 41, 6472-6478.
- Pan, B., Ping, N., Baoshan, X., 2008. Part IV—sorption of hydrophobic organic contaminants. *Environmental Science and Pollution Research* 15, 554-564.
- Panfilov, M., Panfilova, I., Stepanyants, Y., 2010. Mechanisms of Particle Transport Acceleration in Porous Media. Kluwer Academic Publishers.
- Paschke, A., Popp, P., 2003. Solid-phase microextraction fiber-water distribution constants of more hydrophobic organic compounds and their correlations with octanol-water partition coefficients. *Journal of Chromatography A* 999, 35-42.
- Pathak, H., Kantharia, D., Malpani, A., Madamwar, D., 2009. Naphthalene degradation by *Pseudomonas* sp. HOB1: In vitro studies and assessment of naphthalene degradation efficiency in simulated microcosms. *Journal of Hazardous Materials* 166, 1466-1473.
- Paul, E.A., Clark, F.E., 1989. Soil Microbiology and Biochemistry. Academic Press, Inc., Londres.

- Perminova, I.V., Grechishcheva, N.Y., Petrosyan, V.S., 1999. Relationships between structure and binding affinity of humic substances for polycyclic aromatic hydrocarbons: relevance of molecular descriptors. *Environmental Science and Technology* 33, 3781-3787.
- Perra, G., Pzo, K., Guerranti, C., Lazzeri, D., Volpi, V., Corsolini, S., 2011. Levels and spatial distribution of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in superficial sediment from 15 Italian marine protected areas (MPA). *Marine Pollution Bulletin* 62, 874-877.
- Perrodin, Y., Babut, M., Bedell, J.P., Bray, M., Clement, B., Delolme, C., Devaux, A., Durrieu, C., Garric, J., Montuelle, B., 2006. Assessment of ecotoxicological risks related to depositing dredged materials from canals in northern France on soil. *Environment International* 32, 804-814.
- Perrodin, Y., Donguy, G., Pandard, P., Andres, S., 2012. Guide méthodologique pour l'évaluation des risques écologiques liés à la restauration de carrières de la zone littorale à l'aide de sédiments de dragage portuaires prétraités. ENTPE, INERIS, p. 33.
- Persson, N.J., Gustafsson, Ö., Bucheli, T.D., Ishaq, R., Naes, K., Broman, D., 2002. Soot-carbon influenced distribution of PCDD/Fs in the marine environment of the Grenlandsfjords. Norway *Environmental Science and Technology* 36, 4968-4974.
- Peters, K.E., Moldovan, J.M., 1993. *The Biomarker Guide : interpreting molecular fossils in petroleum and ancient sediments*. Prentice Hall.
- Peterson, G.S., Ankley, G.T., Leonard, E.N., 1996. Effect of bioturbation on metal sulfide oxidation in surficial freshwater sediments. *Environmental Toxicology and Chemistry* 15, 2147-2155.
- Petty, J.D., Orazio, C.E., Huckins, J.N., Gale, R.W., Lebo, J.A., Meadows, J.C., Echols, K.R., Cranor, W.L., 2000. Considerations involved with the use of semipermeable membrane devices for monitoring environmental contaminants. *Journal of Chromatography* 879, 83-95.
- Peuravuori, J., Pihlaja, K., 2004. Preliminary study of lake dissolved organic matter in light of nanoscale supramolecular assembly. *Environmental Science and Technology* 38, 5958-5967.
- Philips, G.L., Mattson, V.R., Ankley, G.T., 1995. Relative sensitivity of three freshwater benthic macroinvertebrates to ten contaminants. *Archives of Environmental Contamination and Toxicology* 28.
- Philips, K., Di Toro, D.M., Sandler, S.I., 2011. Prediction of Soil Sorption Coefficients using Model Molecular Structures for Organic Matter and the Quantum Mechanical COSMO-SAC Model. *Environmental Science and Technology* 45, 1021-1027.
- Piatt, J.J., Backhus, D.A., Capel, P.D., Eisenreich, S.J., 1996. Temperature-dependent sorption of naphthalene, phenanthrene and pyrene to low organic carbon aquifer sediments. *Environmental. Science and Technology* 30, 751-760.
- Pignatello, J.J., 1998. Soil organic matter as a nanoporous sorbent of organic pollutants. *Advances in Colloid and Interface Science* 76-77, 445-467.
- Pignatello, J.J., Xing, B., 1996. Mechanisms of slow sorption of organic chemicals to natural particles. *Environmental Science and Technology* 30, 1-11.
- Pignatello, J.J., Lu, Y., Leboeuf, E.J., Huang, W., Song, J., Xing, B., 2006. Nonlinear and competitive sorption of apolar compounds in black carbon - free natural organic materials. *Journal Environmental Quality* 35, 1049-1059.
- Pikaar, I., Koelmans, A.A., Van Noort, P.C.M., 2006. Sorption of organic compounds to activated carbons. Evaluation of isotherm models. *Chemosphere* 65, 2343-2351.
- Piou, S., Bataillard, P., Laboudigue, A., Ferard, J.F., Masfaraud, J.F., 2009. Changes in the geochemistry and ecotoxicity of a Zn and Cd contaminated dredged sediment overtime after land disposal. *Environmental Research* 109, 712-720.
- Poerschmann, J., Kopinke, F.D., 2001. Sorption of very hydrophobic organic Compounds (VHOCs) on dissolved humic organic matter (DOM). 2. Measurement of sorption and application of a Flory-Huggins concept to interpret the data. *Environmental Science and Technology* 35, 1142-1148.

- Polubesova, T., Sherman-Nakache, M., Chefetz, B., 2007. Binding of Pyrene to Hydrophobic Fractions of Dissolved Organic Matter: Effect of Polyvalent Metal Complexation. *Environmental Science and Technology* 41, 5389-5394.
- Poole, S.K., Poole, C.F., 1999. Chromatographic models for the sorption of neutral organic compounds by soil from water and air. *Journal of Chromatography* 845, 381-400.
- Pörschmann, J., Kopinke, F.D., Pawliszyn, J., 1998. Solid-phase microextraction for determining the binding state of organic pollutants in contaminated water rich in humic organic matter. *Journal of Chromatography* 816, 159-167.
- Pousset, J., 2003. Agriculture sans herbicides principes et méthodes. France Agricole (Editions)
- Prasanna, D., Venkata, M.S., Purushotham, R.B., Sarma, P.N., 2008. Bioremediation of anthracene contaminated soil in bio-slurry phase reactor operated in periodic discontinuous batch mode. *Journal of Hazardous Materials* 153, 244-251.
- Prokes, R., Vrana, B., Klánová, J., 2012. Levels and distribution of dissolved hydrophobic organic contaminants in the Morava river in Zlín district, Czech Republic as derived from their accumulation in silicone rubber passive samplers. *Environmental Pollution* 166, 157-166.
- Prokop, Z., Vangheluwe, M.L., Van Sprang, P.A., Janssen, C.R., Holoubek, I., 2003. Mobility and toxicity of metals in sandy sediments deposited on land. *Ecotoxicology and Environmental Safety* 54, 65-73.
- Puls, R.W., Powell, R.M., Clark, D., Eldred, C.J., 1991. Effects of pH, solid/solution ratio, ionic strength, and organic acids on Pb and Cd sorption on kaolinite. *Water, Air, & Soil Pollution* 57-58, 423-430.
- Quagliotto, P., Montoneri, E., Tambone, F., Adani, F., Gobetto, R., Viscardi, G., 2006. Chemicals from wastes: compost-derived humic acidlike matter as surfactant. *Environmental Science and Technology* 40, 1686-1692.
- Quantina, C., Joner, E.J., Portalb, J.M., Berthelin, J., 2005. PAH dissipation in a contaminated river sediment under oxic and anoxic conditions. *Environmental Pollution* 134, 315-322.
- Quensen, J.F., Boyd, S.A., Tiedje, J.M., 1990. Dechlorination of 4 commercial polychlorinated biphenyl mixtures (Aroclors) by anaerobic microorganisms from sediments. *Applied and Environmental Microbiology* 56, 2360-2369.
- Quensen, J.F., Tiedje, J.M., Boyd, S.A., 1988. Reductive dechlorination of polychlorinated-biphenyls by anaerobic microorganisms from sediments. *Science* 242, 752-754.
- Raison, S., 2010. Dunkerque port : stratégies de développement durable, de dragages et de gestion des sédiments. Grand Port Maritime de Dunkerque, Dunkerque, p. 12.
- Ramade, F., 2002. Dictionnaire encyclopédique de l'écologie et des sciences de l'environnement. Dunod, Paris.
- Ran, Y., Huang, W., Rao, P.S.C., Liu, D., Sheng, G., Fu, J., 2002. The role of condensed organic matters in the nonlinear sorption of hydrophobic organic contaminants by a peat and sediments. *Journal Environmental Quality* 31, 1953-1962.
- Ran, Y., Sun, K., Yang, Y., Xing, B., Zeng, E., 2007. Strong Sorption of Phenanthrene by Condensed Organic Matter in Soils and Sediments *Environmental Science and Technology* 41, 3952-3958.
- Rantalainen, A.L., Paasivirta, J., Herv, S., 1998. Uptake of chlorohydrocarbons from soil by lipid-containing semipermeable membrane devices (SPMDs). *Chemosphere* 36, 1415-1427.
- Rantalainen, A.L., Cretney, W., Ikonou, M.G., 2000. Uptake rates of semipermeable membrane devices (SPMDs) for PCDDs, PCDFs and PCBs in water and sediment. *Chemosphere* 40, 147-158.
- Readman, J.W., Fillmann, G., Tolosa, I., Bartocci, J., Villeneuve, J.P., 2002. Petroleum and PAH contamination of the Black sea. *Marine Pollution Bulletin* 44, 48-62.
- Rebhun, M., Desmedt, F., Rwetabula, J., 1996. Dissolved humic substances for remediation of sites contaminated by organic pollutants. *Water Research* 30, 2027-2038.
- Reeves, W.R., McDonald, T.J., Cizmas, L., Donnelly, K.C., 2004. Partitioning and desorption behavior of polycyclic aromatic hydrocarbons from disparate sources. *Science of the Total Environment* 332, 183-192.

- Rehm, H.J., Reiff, I., 1981. Mechanisms and occurrence of microbial oxidation of long-chain alkanes. *Advances in Biochemical Engineering and Biotechnology* 19, 175-215.
- Reichenberg, F., Mayer, P., 2006. Two complementary sides of bioavailability: accessibility and chemical activity of organic contaminants in sediments and soils. *Environmental Toxicology and Chemistry* 25, 1239-1245.
- Reichenberg, F., Smedes, F., Jonsson, J.A., Mayer, P., 2008. Determining the chemical activity of hydrophobic organic compounds in soil using polymer coated vials. *Chemistry Central Journal*, 1-10.
- Reid, B.J., Stokes, J.D., Jones, K.C., Semple, K.T., 2000. Nonexhaustive Cyclodextrin-Based Extraction Technique for the Evaluation of PAH Bioavailability. *Environmental Science and Technology* 34, 3174-3179.
- Rhodes, A.H., McAllister, L.E., Semple, K.T., 2010. Linking desorption kinetics to phenanthrene biodegradation in soil. *Environmental Pollution* 158, 1348-1353.
- Richardson, S., Aiken, M.D., 2012. Desorption and bioavailability of polycyclic aromatic hydrocarbons in contaminated soil subjected to long-term in situ biostimulation. *Environmental Toxicology and Chemistry* 30, 2674-2681.
- Rigaud, S., Radakovitch, O., Nerini, D., Picon, P., Garnier, J.M., 2011. Reconstructing historical trends of Berre lagoon contamination from surface sediment datasets: Influences of industrial regulations and anthropogenic silt inputs. *Journal of Environmental Management* 92, 2201-2210.
- Rivière, J.L., 1998. Evaluation du risque écologique des sols pollués. Lavoisier.
- Rockne, K., Shor, L., Young, L.Y., Taghon, G., Kosson, D., 2002. Distributed Sequestration and Release of PAHs in Weathered Sediment: The Role of Sediment Structure and Organic Carbon Properties. *Environmental Science and Technology*, 2636-2644.
- Rockne, K.J., Strand, S.E., 1998. Biodegradation of Bicyclic and Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Anaerobic Enrichments. *Environmental Science and Technology* 32, 3962-3967.
- Rockne, K.J., Chee-Sanford, J.C., Sanford, R.A., Hedlund, B.P., Staley, J.T., Strand, S.E., 2000. Anaerobic Naphthalene Degradation by Microbial Pure Cultures under Nitrate- Reducing Conditions. *Applied and Environmental Microbiology* 66, 1595-1601.
- Rollemberg, M.C., Correia dos Santos, M.M., Botelho, M.J., 1999. Thermodynamics of uptake of cadmium by *Chlorella marina*. *Bioelectrochemistry and Bioenergetics* 48, 61-68.
- Rollin, C., Quiot, F., 2005. Hydrocarbures Aromatiques Polycycliques - Données d'entrée des modèles analytiques ou numériques de transferts dans les sols et les eaux souterraines: Synthèse bibliographique relative aux paramètres K_d (sorption) et $T_{1/2}$ (biodégradation). In: 66244-DESP-R02 (Ed.). INERIS, Verneuil-en-Halatte.
- Romkens, P.F.A.M., Dolfing, J., 1998. Effect of Ca on the solubility and molecular size distribution of DOC and Cu binding in soil solution samples. *Environmental Science and Technology* 32, 363-369.
- Roskam, G.D., Comans, R.N.J., 2009. Availability and leaching of polycyclic aromatic hydrocarbons: controlling processes and comparison of testing methods. *Waste Management* 29.
- Roussat, N., Méhu, J., Abdelghafour, M., Brula, P., 2008. Leaching behaviour of hazardous demolition waste. *Waste Management* 28, 2032-2040.
- Rusina, T.P., Smedes, F., Klanova, J., Booij, K., Holoubek, I., 2007. Polymer selection for passive sampling: A comparison of critical properties. *Chemosphere* 68, 1344-1351.
- Rusina, T.P., Smedes, F., Klanova, J., 2010a. Diffusion Coefficients of Polychlorinated Biphenyls and Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Polydimethylsiloxane and Low-Density Polyethylene Polymers. *Journal of Applied Polymer Science* 116, 1803-1810.
- Rusina, T.P., Smedes, F., Koblizkova, M., Klanova, J., 2010b. Calibration of silicone rubber passive samplers: experimental and modeled relations between sampling rate and compound properties. *Environmental Science and Technology* 44, 362-367.
- Rutherford, D.W., Chiou, C.T., 1992. Effect of water saturation in soil organic matter on the partition of organic compounds. *Environmental Science and Technology* 26, 965-970.

- Ruus, A., Boyum, O., Grung, M., Naes, K., 2010. Bioavailability of PAHs in aluminum smelter affected sediments: evaluation through assessment of pore water concentrations and in vivo bioaccumulation. *Environmental Science and Technology* 44, 9291-9297.
- Saalfeld, S.L., Wnuk, J.D., Murray, M.M., Dunnivant, F.M., 200. A comparison of two techniques for studying sediment desorption kinetics of hydrophobic pollutants *Chemosphere* 66, 384-389.
- Sabbaha, I., Rebhunb, M., Gerstl, Z., 2004. An independent prediction of the effect of dissolved organic matter on the transport of polycyclic aromatic hydrocarbons. *Journal of Contaminant Hydrology* 75, 55-70.
- Saison, C., Perrin-Ganier, C., Schiavon, M., Morel, J.L., 2004. Effect of cropping and tillage on the dissipation of PAH contamination in soil. *Environmental Pollution* 130, 275-285.
- Saleem, M., Asfour, A.A., De Kee, D., 1989. Diffusion of organic penetrants through low density polyethylene (LDPE) films: Effect of size and shape of the penetrant molecules. *Journal of Applied Polymer Science* 37, 617-625.
- Salloum, M.J., Chefetz, B., Hatcher, P.G., 2002. Phenanthrene sorption by aliphatic-rich natural organic matter. *Environmental Science and Technology* 36, 1953-1958.
- Sander, M., Pignatello, J.J., 2005. Characterization of charcoal sorption sites for aromatic compounds: Insights drawn from single-solute and bi-solute competitive experiments. *Environmental Science and Technology* 39, 1606-1615.
- Sander, M., Lu, Y.F., Pignatello, J.J., 2006. Conditioning–annealing studies of natural organic matter solids linking irreversible sorption to irreversible structural expansion. *Environmental Science and Technology* 40, 170-178.
- Sandossi, M., Sylvestre, M., Ahmad, D., 1992. Effects of chlorobenzoate transformation on the *Pseudomonas testosteroni* biphenyl and chlorobiphenyl degradation pathway. *Applied and Environmental Microbiology* 58, 485-495.
- Sangely, M., 2010. Dégradation biologique des polychlorobiphényles *Génie des procédés et de l'environnement*. Insitut National Polytechnique de Toulouse, Toulouse, p. 246.
- Schaefer, A., 2001. Does supersorbent soot control PAH fate? *Environmental Science and Technology* 35.
- Schaumann, G.E., Siewert, C., Marschner, B., 2000. Kinetics of release of dissolved organic matter (DOM) from air-dried and pre-moistened soil material. *Journal of Plant Nutrition and Soil Science* 163, 1-5.
- Schaumann, G.E., Leboeuf, E.J., 2005. Glass Transitions in Peat: Their Relevance and the Impact of Water. *Environmental Science and Technology* 39, 800-806.
- Schenker, U., MacLeod, M., Scheringer, M., Hungerbuhler, K., 2005. Improving data quality for environmental fate models: A least-squares adjustment procedure for harmonizing physicochemical properties of organic compounds. *Environmental Science and Technology* 39, 8434-8441.
- Schlautman, M.A., Morgan, J.J., 1993. Effects of aqueous chemistry on the binding of polycyclic aromatic hydrocarbons by dissolved humic materials. *Environmental Science and Technology* 27, 961-969.
- Schlautman, M.A., Morgan, J.J., 1994. Sorption of perylene on a nonporous inorganic silica surface-effects of aqueous chemistry on sorption rates. *Environmental Science & Technology* 28, 2184-2190.
- Schlebaum, W., Badora, A., Schraa, G., Riemsdijk, W.H., 1998. Interactions between a hydrophobic organic chemical and natural organic matter. *Environmental Science and Technology* 32, 2273-2277.
- Schmidt, M.W.I., Noack, A.G., 2000. Black carbon in soils and sediments: analysis, distribution, implications, and current challenges. *Global Biogeochemical Cycles* 14, 777-793.
- Schwab, K., Brack, W., 2007. Large Volume TENAX Extraction of the Bioaccessible Fraction of Sediment-Associated Organic Compounds for a Subsequent Effect-Directed Analysis. *Journal of Soils and Sediments* 7, 178-186.
- Schwarzenbach, R.P., Gschwend, D.M., Imboden, D.M., 1993. *Environmental Organic Chemistry*. Wiley Interscience, New York.

- Schwarzenbach, R.P., Gschwend, P.M., Imboden, D.M., 2003. Environmental Organic chemistry. John Wiley & Sons, New York.
- Schwarzenbach, R.P., Escher, B.I., Fenner, K., Hofstetter, T.B., Johnson, C.A., von Gunten, U., Wehrli, B., 2006. The challenge of micropollutants in aquatic systems. *Science* 313, 1072-1077.
- Schwertmann, U., Cambier, P., Murad, E., 1985. Properties of goethites of varying crystallinity. *Clays and Clay Minerals* 33, 369-378.
- Scordia, P.Y., 2008. Caractérisation et valorisation de sédiments fluviaux pollués et traités dans les matériaux routiers. Ecole Centrale de Lille, p. 202.
- Scow, K.M., Hutson, J., 1992. Effect of diffusion and sorption on the kinetics of biodegradation - theoretical considerations. *Soil Science Society Of America Journal* 56, 119-127.
- Seethapathy, S., Gorecki, T., Li, X., 2008. Passive sampling in environmental analysis. *Journal of Chromatography A* 1184, 234-253.
- Semple, K.T., Morriss, A.W.J., Paton, G.I., 2003. Bioavailability of hydrophobic organic contaminants in soils: fundamental concepts and techniques for analysis. *European Journal of Soil Science* 54, 809-818.
- Semple, K.T., Doick, K.J., Jones, K.C., Buraue, P., Craven, A., Harms, H., 2004. Defining bioavailability and bioaccessibility of contaminated soil and sediment is complicated. *Environmental Science and Technology* 38, 228-231.
- Semprini, L., 1997. Strategies for the aerobic cometabolism of chlorinated solvent. *Current Opinion in Biotechnology* 8, 296-308.
- Shaw, M., Mueller, J.F., 2009. *Environmental Science and Technology* 43., 2009. Time integrative passive sampling: How well do chemcatchers integrate fluctuating pollutant concentrations? . *Environmental Science and Technology* 43, 1443-1448.
- Shen, Y.H., 1999. Sorption of humic acid to soil: the role of soil mineral composition. *Chemosphere* 38, 2489-2499.
- Shi, X., Ji, L., Zhu, D., 2010. Investigating roles of organic and inorganic soil components in sorption of polar and nonpolar aromatic compound. *Environmental Pollution* 158, 319-324.
- Shih, Y.H., Gschwend, P.M., 2009. Evaluating activated carbon-water sorption coefficients of organic compounds using a linear solvation energy relationship approach and sorbate chemical activities. *Environmental Science and Technology* 43, 851-857.
- Shor, L.M., Rockne, K.J., Taghon, G.L., Young, L.Y., Kosson, D.S., 2003. Desorption kinetics for field-aged polycyclic aromatic hydrocarbons from sediments. *Environmental Science and Technology* 37, 1535-1544.
- Sigg, L., Behra, P., Stumm, W., 2000. *Chimie des milieux aquatiques - Chimie des eaux naturelles et des interfaces dans l'environnement*. Dunod, Paris.
- Simj, D.T.H.M., Rikken, M.G.J., Rorije, E., Traas, T.P., McLachlan, M.S., Peijnenburg, W.J.G.M., 2007. Transport, accumulation and transformation processes. *Risk Assessment of Chemicals*. Springer Netherlands.
- Simon, E., 2012. Devenir des hydrocarbures aromatiques polycycliques contaminant des sédiments de fond de cours d'eau. . Université de Lille 1, Lille, p. 213.
- Simpson, M.J., Chefetz, B., Hatcher, P.G., 2003. Phenanthrene sorption to structurally modified humic acids. *Journal Environmental Quality* 32, 1750-1758.
- Skjemstad, J.O., Clarke, P., Taylor, J.A., Oades, J.M., McClure, S.G., 1996. The chemistry and nature of protected carbon in soil. *Australian Journal of Soil Research* 34, 251-271.
- Skjemstad, J.O., Taylor, J.A., Smernik, R.J., 1999. Estimation of charcoal (char) in soils. *Communications in Soil Science and Plant Analysis* 30, 2289-2298.
- Smedes, F., 2007. Chapter 19 Monitoring of chlorinated biphenyls and polycyclic aromatic hydrocarbons by passive sampling in concert with deployed mussels. *Comprehensive Analytical Chemistry* 48, 407-448.

- Smedes, F., Van der Zande, T., Davies, I.M., 2007. ICES passive sampling trial survey for water and sediment (PSTS) 2006-2007. Part 3: preliminary interpretation of field data. In: <http://www.ices.dk/products/cmdocs/cm-2007/j/j0407.pdf>. (Ed.).
- Smedes, F., Geertsma, R.W., van der Zande, T., 2009. Polymer-water partition coefficients of hydrophobic compounds for passive sampling: application of cosolvent models for validation. *Environmental Science and Technology* 43, 7047-7054.
- Smedes, F., Alexander van Vliet, L., Booij, K., 2013. Multi-Ratio Equilibrium Passive Sampling Method to Estimate Accessible and Pore Water Concentrations of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons and Polychlorinated Biphenyls in Sediment. *Environmental Science and Technology* 47, 510-517.
- Smith, D.W., Griffin, J.J., Goldberg, E.D., 1975. A spectroscopic method for the quantitative determination of elemental carbon. *Analytical Chemistry* 47, 233-238.
- Smith, K.E., Schwab, A.P., Banks, M.K., 2008. Dissipation of PAHs in saturated, dredged sediments: A field trial. *Chemosphere* 72, 1614-1619.
- Smith, K.E.C., Thullner, M., Wick, L.Y., Harms, H., 2011. Dissolved Organic Carbon Enhances the Mass Transfer of Hydrophobic Organic Compounds from Nonaqueous Phase Liquids (NAPLs) into the Aqueous Phase. *Environmental Science and Technology* 45, 8741-8747.
- Soltani, M., 2004. Distribution lipidique et voies métaboliques chez quatre bactéries Gram-négatives hydrocarbonoclastes. Variation en fonction de la source de carbone. *Chimie analytique*. Université de Paris 6, Paris, p. 284.
- Song, J., Peng, P.A., Huang, W., 2002. Black Carbon and Kerogen in Soils and Sediments. 1. Quantification and Characterization. *Environmental Science and Technology* 36, 3960-3967.
- Sormunen, A.J., Leppanen, M.T., Kukkonen, J.V.K., 2008. Influence of sediment ingestion and exposure concentration on the bioavailable fraction of sediment-associated tetrachlorobiphenyl in *Oligochaetes*. *Environmental Toxicology and Chemistry* 27, 854-863.
- Sormunen, A.J., Leppänen, M.T., Kukkonen, J.V.K., 2009. Examining the role of temperature and sediment-chemical contact time on desorption and bioavailability of sediment-associated tetrabromodiphenylether and benzo(a)pyrene. *Ecotoxicology and Environmental Safety* 72, 1234-1241.
- Sormunen, A.J., Tuikka, A., Akkanen, J., Leppanen, M.T., Kukkonen, J., 2010. Predicting the Bioavailability of Sediment-Associated Spiked Compounds by Using the Polyoxymethylene Passive Sampling and TenaxExtraction Methods in Sediments from Three River Basins in Europe. *Archives of Environmental Contamination and Toxicology* 59, 80-90.
- Spacie, A., Hamelink, J.L., 1995. Bioaccumulation. In: Rand, G.M. (Ed.), *Fundamentals of Aquatic Toxicology, Effects, Environmental Fate and Risk Assessment*. Taylor and Francis, Washington DC.
- Sposito, G., 2008. *The chemistry of soil - Second Edition*. Oxford University Press, new York.
- Stephens, S.R., Alloway, B.J., Parker, A., Carter, J.E., Hodson, M.E., 2001. Changes in the leachability of metals from dredged canal sediments during drying and oxidation. *Environmental Pollution* 114, 407-413.
- Stevenson, F.J., 1994. *Humus chemistry: genesis, composition, reactions*. John Wiley & Sons, New York.
- Stokes, J.D., Paton, G.I., Semple, K.T., 2006. Behaviour and assessment of bioavailability of organic contaminants in soil: relevance for risk assessment and remediation. *Soil Use and Management* 21, 475-486.
- Stroo, H.F., Jensen, R., Loehr, R.C., Nakles, D.V., Fairbrother, A., Liban, C.B., 2000. Environmentally Acceptable Endpoints for PAHs at a Manufactured Gas Plant Site *Environmental Science and Technology* 34, 3831-3836.
- Stuer-Lauridsen, F., 2005. Review of passive accumulation devices for monitoring organic micropollutants in the aquatic environment. *Environmental Pollution* 136, 503-524.
- Stumm, W., Morgan, J.J., 1996. *Aquatic Chemistry: chemical equilibria and rates in natural* John Wiley & Sons Inc, New York, Chichester, Brisbane, Toronto, Singapore.

- Subramaniam, K., Stepp, C., Pignatello, J.J., Smets, B.F., Grasso, D., 2004. Enhancement of polynuclear aromatic hydrocarbon desorption by complexing agents in weathered soil. *Environmental Engineering Science* 24, 515-523.
- Sun, H., Tateda, M., Ikea, M., Fujita, M., 2003. Short- and long-term sorption/desorption of polycyclic aromatic hydrocarbons onto artificial solids: effects of particle and pore sizes and organic matters. *Water Research* 37, 2960-2968.
- Sun, K., Ran, Y., Yang, Y., Xing, B.S., 2008. Sorption of phenanthrene by nonhydrolyzable organic matter from different size sediments. *Environmental Science and Technology* 42, 1961-1966.
- Sun, S., Boyd, S.A., 1991. Sorption of Polychlorobiphenyl (PCB) Congeners by Residual PCB-Oil Phases in Soils. *Journal Environmental Quality* 20, 557-561.
- Suter, G.W., Barnthouse, L.W., Mill, S.M., Mackay, T., Paterson, S., 1993. *Ecological risk assessment* Lewis Publishers Boca Raton USA.
- Swift, M.J., Heal, O.W., Anderson, J.M., *Decomposition in Terrestrial Ecosystems*. Blackwell Scientific Publications, Oxford, UK. .
- Swindell, A.L., Reid, B.J., 2006. Comparison of selected non-exhaustive extraction techniques to assess PAH availability in dissimilar soils. 62 7.
- Tack, F.M.G., Van Ranstb, E., Lievens, C., Vandenberghe, R.E., 2006. Soil solution Cd, Cu and Zn concentrations as affected by short-time drying or wetting: The role of hydrous oxides of Fe and Mn. *Geoderma* 137, 83-89.
- Tack, F.M.G., Vandecasteele, B., 2008. Cycling and ecosystem impact of metals in contaminated calcareous dredged sediment-derived soils (Flanders, Belgium). *Science of The Total Environment* 1-3, 283-289.
- Tanford, C., 1980. *The hydrophobic effect: Formation of micelles and biological membranes* 2nd ed. John Wiley & Sons, Somerset, NJ,.
- Tang, J., Alexander, M., 1999. Mild extractability and bioavailability of polycyclic aromatic hydrocarbons in soil. *Environmental Toxicology and Chemistry* 18, 2711-2714.
- Ten Hulscher, E.M., Vrind, B.A., Van den Heuvel, H., Van der Velde, L.E., Van Noort, P.C.M., Beurskens, J.E.M., Govers, H.A.J., 1999. Triphasic Desorption of Highly Resistant Chlorobenzenes, Polychlorinated Biphenyls, and Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Field Contaminated Sediment. *Environmental Science and Technology* 33.
- Ten Hulscher, T., Cornelissen, G., 1996. Effect of temperature on sorption equilibrium and sorption kinetics of organic micropollutants – a review. *Chemosphere* 32, 609-.
- Ten Hulscher, T.E.M., Vrind, B.A., Van Noort, P.C.M., Govers, H.A.J., 2004. Temperature effects on very slow desorption of native chlorobenzenes from sediment water. *Environmental Toxicology and Chemistry* 23, 1634-1639.
- Ter Laak, T.L., Durjava, M., Struijs, J., Hermens, J.L.M., 2005. Solid phase dosing and sampling technique to determine partition coefficients of hydrophobic chemicals in complex matrixes. *Environmental Science and Technology* 39, 3736-3742.
- Ter Laak, T.L., Ter Bekke, M., Hermens, J.L.M., 2009a. Dissolved Organic Matter Enhances Transport of PAHs to Aquatic Organisms. *Environmental Science and Technology* 43, 7212-7217.
- Ter Laak, T.L., Van Eijkeren, J.H., Busser, F.J., Van Leeuwen, C.J., Hermens, J.L.M., 2009b. Facilitated Transport of Polychlorinated Biphenyls and Polybrominated Diphenyl Ethers by Dissolved Organic Matter. *Environmental Science and Technology* 43, 1379-1385.
- Tessier, E., Garnier, C., Mullot, J., Lenoble, V., Arnaud, M., Raynaud, M., Mounier, S., 2011. Study of the spatial and historical distribution of sediment inorganic contamination in the Toulon Bay (France) Marine Pollution Bulletin 62, 2075-2086.
- TGD, 2003. *Technical Guidance Document on risk Assessment*. Institute for health and Consumer Protection, European Communities.

- Thorsen, W.A., Cope, W.G., Shea, D., 2004. Bioavailability of PAHs: Effects of Soot Carbon and PAH Source. *Environmental Science and Technology* 38, 2029-2037.
- Tipping, E., Hurley, M.A., 1988. A model of solid-solution interactions in acid organic soils, based on the complexation properties of humic substances. *Journal of Soil Science* 39, 505-519.
- Tipping, E., Woof, C., 1990. Humic substances in acid organic soils: Modeling their release to the soil solution in terms of humic charge. *Journal of Soil Science* 41, 573-586.
- Tipping, E., Woof, C., Rigg, E., Harrison, A.F., Inneson, P., Taylor, K., Benham, D., Poskitt, J., Rowland, A.P., Bol, R., Harkness, D.D., 1999. Climatic influences on the leaching of dissolved organic matter from upland UK moorland soils, investigated by a field manipulation experiment. *Environment International* 25, 83-95.
- Tissot, B., Welte, D.H., 1984. Petroleum formation and occurrence, 2nd edition. Springer-Verlag, Berlin.
- Tixier, C., Léauté, F., Héas-Moisan, K., Le Gall, P., Munaron, D., Munsch, C., Tronczyński, J., 2007. Passive sampling devices to assess the diffusive transfer of persistent hydrophobic organic contaminants at the sediment-water interface in the coastal marine environment. *ICES CM* 2007/J:10.
- Tomaszewsky, J.E., Luthy, R.G., 2008. Field Deployment of Polyethylene Devices to Measure PCB Concentrations in Pore Water of Contaminated Sediment. *Environmental Science and Technology* 42, 6086-6091.
- Totsche, K.U., Knabner, P., Kägel-Knabner, I., 1996. The modeling of reactive solute transport with sorption to mobile and immobile sorbents. Part II: Model discussion and numerical simulation. *Water Resources Research* 32, 1623-1634.
- Traina, S.J., Spontak, D.A., Logan, T., 1989. Effects of cations on complexation of naphthalene by water-soluble organic carbon. *Journal of Environmental Quality* 18, 221-227.
- Trindade, P.V.O., Sobral, L.G., Rizzo, A.C.L., Leite, S.G.F., Soriano, A.U., 2005. Bioremediation of a weathered and a recently oil-contaminated soils from Brazil: a comparison study. *Chemosphere* 28, 515-522.
- Tunega, D., Gerzabek, M.H., Haberhauer, G., Totsched, K.U., Lischka, H., 2009. Model study on sorption of polycyclic aromatic hydrocarbons to goethite. *Journal of Colloid and Interface Science* 330, 244-249.
- Tunney, H., Breeuwsma, A., Withers, P.J.A., Ehlert, P.A.I., 1997. Phosphorus fertilizer strategies: Present and future In H. Tunney et al. (ed.) *Phosphorus loss from soil to water*. CAB International, Wallingford, Oxon.
- Uhle, M.E., Chin, Y.P., Aiken, G.R., McKnight, D.M., 1999. Binding of polychlorinated biphenyls to aquatic humic substances: The role of substrate and sorbate properties on partitioning. *Environmental Science and Technology* 33, 2715-2718.
- Van Leeuwen, C.J., Hermens, J.L.M., 1993. Risk assessment of Chemicals: An Introduction. Kluwer, Dordrecht.
- Van Noort, P.C.M., Cornelissen, G., Ten Hulscher, T.E.M., Vrind, B.A., Rigterink, H., Belfroid, A.C., 2003. Slow and very slow desorption of organic compounds from sediment: influence of sorbate planarity. *Water Research* 37, 2317-2322.
- Van Noort, P.C.M., Jonker, M.T.O., Koelmans, A.A., 2004. Modeling maximum adsorption capacities of soot and sootlike materials for PAHs and PCBs. *Environmental Science and Technology* 38, 3305-3309.
- Van Noort, P.C.M., Jonker, M.T.O., Koelmans, A.A., 2005. Response to comment on "Modeling maximum adsorption capacities of soot and soot-like materials for PAHs and PCBs". *Environmental Science and Technology* 39, 383-384.
- Van Stempvoort, D.R., Lesage, S., 2002. Binding of methylated naphthalenes to concentrated aqueous humic acid. *Advances in Environmental Research* 6, 495-504.
- Vance, G.F., David, M.B., 1989. Effect of acid treatment on the leachate chemistry of a New England spodosol: Importance of the B horizon on dissolved organic carbon retention. *Soil Science Society of America Journal* 53, 1242-1247.
- Vanier, C., Sylvestre, M., Planas, D., 1996. Persistence and fate of PCBs in sediments of the Saint Lawrence River. *The science of the Total Environment* 192, 229-244.

- Vansimaey, C., 2011. Comportement à long terme de dépôts de sédiments de curage - approche mécanistique du transfert de métaux en milieu poreux non saturé. Université de Lille 1, Lille, p. 215.
- Verardo, D.J., 1997. Charcoal analysis in marine sediments. *Limnology and Oceanography* 42, 192-197.
- Vermeulen, J., 2007. Ripening of PAH and TPH polluted sediment - Determination and quantification of bioremediation parameters. van Wageningen Universiteit, p. 168.
- Vermeulen, J., van Gool, M.P.M., Mentink, G.H., Jo-Ziasse, J., Bruning, H., Rulkens, W.H., Groten-Huis, J.T.C., 2007. Biochemical ripening of dredged sediments. part 2. degradation of polycyclic aromatic hydrocarbons and total petroleum hydrocarbons in slurried and consolidated sediments. *Environmental Toxicology and Chemistry* 26, 2540-2549.
- Vessigaud, S., 2007. Re-mobilisation des hydrocarbures aromatiques polycycliques de terres industrielles de cokerie et mécanismes impliqués dans le "vieillissement" du fluoranthène. Institut National Polytechnique de Lorraine - École Nationale Supérieure d'Agronomie et des Industries Alimentaires, p. 252.
- Veyssy, E., Etcheber, H., Lin, R.G., Buat Menard, P., Maneux, E., 1999. Seasonal variation and origin of Particulate Organic Carbon in the lower Garonne river at La Reole (southwestern France). *Hydrobiologia* 391, 113-126.
- Vinturella, A.E., Burgess, R.M., Coull, B.A., Thompson, K.M., Shine, J.P., 2004. Use of passive samplers to mimic uptake of polycyclic aromatic hydrocarbons by benthic polychaetes. *Environmental Science and Technology* 38, 1154-1160.
- Vrana, B., Mills, G.A., Allan, I.J., Dominiak, E., Svensson, K., Knutsson, J., Morrison, G., Greenwood, R., 2005. Passive sampling techniques for monitoring pollutants in water. *Trends Analytical and Chemistry* 24, 845-868.
- Vrentas, J.S., Vrentas, C.M., 1996. Hysteresis effects for sorption in glassy polymers. *Macromolecules* 29.
- Walter, T., Ederer, H.J., Först, L., Stieglitz, L., 2000. Sorption of selected polycyclic aromatic hydrocarbons on soils in oil-contaminated systems. *Chemosphere* 41, 387-397.
- Wang, C., Du, J., Gao, X., Duan, Y., Sheng, Y., 2011. Chemical characterization of naturally weathered oil residues in the sediment from Yellow River Delta, China. *Marine Pollution Bulletin* 62, 2469-2475.
- Wang, J., Bi, Y., Pfister, G., Henkelmann, B., Zhu, K., Schramm, K.W., 2009. Determination of PAH, PCB, and OCP in water from the Three Gorges Reservoir accumulated by semipermeable membrane devices (SPMD). *Chemosphere* 75, 1119-1127.
- Wang, J.S., Kamiya, Y., Naito, Y., 1998. Effects of CO₂ conditioning on sorption, dilation, and transport properties of polysulfone. *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics* 36, 1695-1702.
- Wang, L., Yang, Z., Niu, J., 2011. Temperature-dependent sorption of polycyclic aromatic hydrocarbons on natural and treated sediments. *Chemosphere* 82, 895-900.
- Wang, X.C., Sun, S., Ma, H.Q., Liu, Y., 2006. Sources and distribution of aliphatic and polyaromatic hydrocarbons in sediments of Jiaozhou Bay, Qingdao, China. *Marine Pollution Bulletin* 52, 129-138.
- Wang, X.C., Zhang, Y.X., Chen, R.F., 2001. Distribution and partitioning of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in different size fractions in sediments from Boston Harbor, United States. *Marine Pollution Bulletin* 42, 1139-1149.
- Wang, X.L., Xing, B.S., 2005. Sorption and Displacement of Pyrene in Soils and Sediments. *Environmental Science and Technology* 35, 8712-8718.
- Wang, X.L., Xing, B.S., 2007. Roles of acetone-conditioning and lipid in sorption of organic contaminants. *Environmental Science and Technology* 41, 5731-5737.
- Wang, Z., Chen, S., Xu, Y., Tang, J., 2012. Aging effects on sorption-desorption behaviors of PAHs in different natural organic matters. *Journal of Colloid and Interface Science* 382, 117-122.
- Wang, Z., Fingas, M., Page, D.S., 1999. Oil spill identification. *Journal of Chromatography* 843, 369-411.
- Wang, Z., M.F., F., 2003. Development of oil hydrocarbon fingerprinting and identification techniques. *Marine Pollution Bulletin* 47, 423-452.

- Watson, J.G., Chow, J.C., Chen, L.W.A., 2005. Summary of organic and elemental carbon/black carbon analysis methods and intercomparisons. *Aerosol and Air Quality Research* 5, 65-102.
- Weber, J.W.J., McGinley, P.M., Katz, L.E., 1991. Sorption phenomena in subsurface systems : concepts, models and effects on contaminant fate and transport. *Water Research* 25, 499-528.
- Weber J.W.J., McGinley, P.M., Katz, L.E., 1992. A disturbed reactivity model for sorption by soils and sediments: 1. Conceptual basis and equilibrium assessments. *Environmental Science and Technology* 26, 1955-1962.
- Weber, J.W.J., Huang, W.L., LeBoeuf, E.J., 1999. Geosorbent organic matter and its relationship to the binding and sequestration of organic contaminants. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* 151, 167-179.
- Weber, J.W.J., Leboeuf, E.J., Young, T.M., Huang, W., 2001. Contaminant interactions with geosorbent organic matter : insights drawn from polymer sciences. *Water Research* 35, 853-868.
- Wen, B., Zhang, J.J., Zhang, S.Z., Shan, X.Q., Khan, S.U., Xing, B., 2007. Phenanthrene Sorption to Soil Humic Acid and Different Humic Fractions. *Environmental Science and Technology* 41, 3165-3171.
- Wen, B., Zhang, J.J., Zhang, S.Z., Shan, X.Q., Khan, S.U., Xing, B.S., 2007. Phenanthrene sorption to soil humic acid and different humic fractions. *Environmental Science and Technology* 41, 3165-3171.
- Werner, D., Hale, S., Ghosh, U., Luthy, R.G., 2010. Polychlorinated Biphenyl Sorption and Availability in Field-Contaminated Sediments. *Environmental Science and Technology* 44, 2809-2815.
- Wershaw, R.L., 1993. Model for humus in soils and sediments. *Environmental Science and Technology* 27, 814-816.
- Werth, C.J., Reinhard, M., 1997. Effects of temperature on trichloroethylene desorption from silica gel and natural sediments. 2. Kinetics. *Environmental Science and Technology* 31, 697-703.
- Whalen, J.K., Parmelee, R.W., McCartney, D.A., Vanarsdale, J.L., 1999. Movement of N from decomposing earthworm tissue to soil, microbial and plant N pools. *Soil Biology and Biochemistry* 31, 487-492.
- White, J.C., Kelsey, J.W., Hatzinger, P., Alexander, M., 1997. Factors affecting sequestration and bioavailability of Phenanthrene in soils. *Environmental Toxicology and Chemistry* 16, 2040-2045.
- White, J.C., Quinones-Rivera, O., Alexander, M., 1998. Effect of wetting and drying on the bioavailability of organic Compounds sequestered in soil. *Environmental Toxicology and Chemistry* 17, 2378-2382.
- White, J.C., Pignatello, J.J., 1999. Influence of bisolute competition on the desorption kinetics of polycyclic aromatic hydrocarbons in soil. *Environmental Science and Technology* 33, 4292-4298.
- Wiedemeier, T.H., Rifai, H.S., Newell, C.J., Wilson, J.T., 1999. Natural attenuation of fuels and chlorinated solvents in the subsurface. John Wiley and Sons, Inc, New York, Chichester, Weinheim, Brisbane, Singapore, Toronto.
- Wilcockson, J.B., Gobas, F.A.P., 2001. Thin-film solid-phase extraction to measure fugacities of organic chemicals with low volatility in biological samples. *Environmental Science and Technology* 35, 1425-1431.
- Wilkinson, K.J., Balnois, E., Leppard, G.G., Buffle, J., 1999. Characteristic features of the major components of freshwater colloidal organic matter revealed by transmission electron and atomic force microscopy. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* 155, 287-310.
- Williams, B.L., Edwards, A.C., 1993. Processes influencing dissolved organic nitrogen, phosphorus and sulphur in soils. *Chemical Ecology* 8, 203-215.
- Williams, W.A., 1994. Microbial reductive dechlorination of trichlorobiphenyls in anaerobic sediment slurries. *Environmental Science and Technology* 28, 630-635.
- Williamson, K.S., Petty, J.D., Huckins, J.N., Lebo, J.A., Kaiser, E.M., 2002. Sequestration of priority pollutant PAHs from sediment pore water employing semipermeable membrane devices. *Chemosphere* 49, 717-729.
- Witt, G., Liehr, G.A., Borck, D., Mayer, P., 2011. Matrix solid-phase microextraction for measuring freely dissolved concentrations and chemical activities of PAHs in sediment cores from the western Baltic Sea. *Chemosphere* 74, 522-529.

- Wong, F., T.F., B., 2010. Hydroxypropyl- β -cyclodextrin as non-exhaustive extractant for organochlorine pesticides and polychlorinated biphenyls in muck soil. *Environmental Pollution* 158, 1303-1310.
- Wu, Y., Zhang, J., Mi, T.Z., Li, B., 2001. Occurrence of n-alkanes and polycyclic aromatic hydrocarbons in the core sediments of the Yellow Sea. *Marine Chemistry* 76, 1-15.
- Xia, G., Ball, W.P., 1999. Adsorption-partitioning uptake of nine low-polarity organic chemicals on a natural sorbent. *Environmental Science and Technology* 33, 262-269.
- Xia, G., Pignatello, J.J., 2001. Detailed sorption isotherms of polar and apolar compounds in a high-organic soil. *Environmental Science and Technology* 35, 84-94.
- Xiao, B., Yu, Z., Song, J., Peng, P.A., 2004. Black Carbon and Kerogen in Soils and Sediments. 2. Their Roles in Equilibrium Sorption of Less-Polar Organic Pollutants. *Environmental Science and Technology* 38, 5842-5852.
- Xing, B., 2001. Sorption of naphthalene and phenanthrene by soil humic acids. *Environmental Pollution* 111, 303-309.
- Xing, B., Gigliotti, B., Pignatello, J.J., 1996. Competitive sorption between atrazine and other organic compounds in soils and model sorbents. *Environmental Science and Technology* 30, 2432-2440.
- Xing, B., Pignatello, J.J., 1997. Dual-mode sorption of low-polarity compounds in glassy poly(vinyl chloride) and soil organic matter. *Environmental Science and Technology* 31, 792-799.
- Xing, B.S., Chen, Z.Q., 1999. Spectroscopic evidence for condensed domains in soil organic matter. *Soil Science* 164, 40-47.
- Xing, B.S., McGill, W.B., Dudas, M.J., 1994. Cross-correlation of polarity curves to predict partition-coefficients of nonionic organic contaminants. *Environmental Science and Technology* 28, 1929-1933.
- Xing, B.S., Liu, J.D., Liu, X.B., Han, X.Z., 2005. Extraction and characterization of humic acids and humin fractions from a black soil of China. *Pedosphere* 15, 1-8.
- Xu, Y., Gan, J., Wang, Z., Spurlock, F., 2008. Effect of aging on desorption kinetics of sediment-associated pyrethroids. *Environmental Toxicology and Chemistry* 27, 1293-1301.
- Xu, Z., Huang, M., Gu, Q., Wang, Y., Cao, Y., Du, X., Xu, D., Huang, Q., Li, F., 2005. Competitive sorption behavior of copper (II) and herbicide propisochlor on humic acids. *Journal of Colloid and Interface Science* 287, 422-427.
- Yadav, J.S., Quensen, J.F., Tiedje, J.M., Reddy, C.A., 1995. Degradation of polychlorinated biphenyl mixtures (Aroclor-1242, Aroclor-1254, and Aroclor-1260) by the white-rot fungus *Phanerochaete chrysosporium* as evidenced by congener-specific analysis. *Applied and Environmental Microbiology* 61, 2560-2565.
- Yang, C., Huang, W., Xiao, B., Yu, Z., Peng, P., Fu, J., Sheng, G., 2004. Interrelations among degree of geochemical alterations, physicochemical properties, and organic sorption equilibria of kerogen. *Environmental Science and Technology* 38, 4396-4408.
- Yang, Z.Y., Maruya, K.A., Greenstein, D., Tsukada, D., Zeng, E.Y., 2008. Experimental verification of a model describing solid phase microextraction (SPME) of freely dissolved organic pollutants in sediment porewater. *Chemosphere* 72, 1435-1440.
- Yaron, B., Saltzman, S., 1972. Influence of water and temperature on adsorption of parathion by Soils. *Soil Science Society of America Journal* 36, 583-586.
- Yates, K., Davies, I., Webster, L., Pollard, P., Lawton, L., Moffat, C., 2007. Passive sampling: partition coefficients for a silicone rubber reference phase. *Journal of Environmental Monitoring* 9, 1116-1121.
- Yates, K., Pollard, P., Webster, L., Moffat, C., 2013. Silicone rubber passive samplers for measuring pore water and exchangeable concentrations of polycyclic aromatic hydrocarbons concentrations in sediments. *Science of the Total Environment* 463-464, 988-996.
- Yavitt, J.B., Fahey, T.J., 1984. An experimental analysis of solution chemistry in a lodgepole pine forest floor. *Oikos* 43, 222-234.

- Ye, D.Y., Quensen, J.F., Tiedje, J.M., Boyd, S.A., 1992. Anaerobic dechlorination of polychlorobiphenyls (Aroclor-1242) by pasteurized and ethanol-treated microorganisms from sediments. *Applied and Environmental Microbiology* 58, 1110-1114.
- You, J., Pehkonen, S., Landrum, P., Lydy, M.J., 2007. Desorption of Hydrophobic Compounds from Laboratory-Spiked Sediments Measured by Tenax Absorbent and Matrix Solid-Phase Microextraction. *Environmental Science and Technology* 41, 5672-5678.
- Young, K.D., LeBoeuf, E.J., 2000. Glass transition behavior in a peat humic acid and an aquatic fulvic acid. *Environmental Science and Technology* 34, 4549-4553.
- Young, T.M., Weber, J.W.J., 1995. A Distributed Reactivity Model for Sorption by Soils and Sediments. 3. Effects of Diagenetic Processes on Sorption Energetics. *Environmental Science and Technology* 29, 92-97.
- Yunker, M.B., Macdonald, R.W., Vingarzan, R., Mitchell, R.H., Goyette, D., Sylvestre, S., 2002. PAHs in the Fraser River basin : a critical appraisal of PAH ratio indicators of PAH source and composition. *Organic Geochemistry* 33, 489-515.
- Zabiegała, B., Kot-Wasik, A., Urbanowicz, M., Namieśnik, J., 2010. Passive sampling as a tool for obtaining reliable analytical information in environmental quality monitoring. *Analytical and Bioanalytical Chemistry* 396, 273-296.
- Zaghden, H., Kallel, M., Elleuch, B., Oudot, J., Saliot, A., 2007. Sources and distribution of aliphatic and polyaromatic hydrocarbons in sediments of Sfax, Tunisia, Mediterranean sea. *Marine Chemistry* 105, 70-89.
- Zand, A.D., Grathwohl, P., Nabibidhendi, G., Mehrdadi, N., 2010. Determination of leaching behaviour of polycyclic aromatic hydrocarbons from contaminated soil by column leaching test. *Waste Management and Research* 28, 913-920.
- Zemanek, M.G., Pollard, S.J.T., Kenefick, S.L., Hruday, S.E., 1997. Multi-phase partitioning and co-solvent effects for polynuclear aromatic hydrocarbons (PAH) in authentic petroleum- and creosote-contaminated soils. *Environmental Pollution* 98, 239-252.
- Zhang, J., Mengchang, H., Yehong, S., 2009. Comparative sorption of benzo[a]pyrene to different humic acids and humin in sediments. *Journal of Hazardous Materials* 166, 802-809.
- Zhang, L., Leboeuf, E.J., Xing, B.S., 2007. Thermal analytical investigation of biopolymers and humic- and carbonaceous based soil and sediment organic matter. *Environmental Science and Technology* 41, 4888-4894.
- Zhang, X., Sullivan, E.R., Young, L.Y., 2000. Evidence for aromatic ring reduction in the biodegradation pathway of carboxylated naphthalene by a sulfate reducing consortium. *Biodegradation* 11, 117-124.
- Zhang, Z., Hibberd, A., Zhou, J.L., 2008. Analysis of emerging contaminants in sewage effluent and river water: Comparison between spot and passive sampling. *Analytica Chimica Acta* 607, 37-44.
- Zheng, C., 1990. MT3D, A modular three-dimensional transport model for simulation of advection, dispersion and chemical reactions of contaminants in groundwater systems. Report of the U.S Environmental Protection, p. 170.
- Zhou, L.X., Wong, J.W.C., 2001. Effect of dissolved organic matter from sludge and sludge compost on soil copper sorption. *Journal of Environmental Quality* 33, 276-284.
- Zhou, Z., Sun, H., Zhang, W., 2010. Desorption of polycyclic aromatic hydrocarbons from aged and unaged charcoals with and without modification of humic acids. *Environmental Pollution* 158, 1916-1921.
- Zhu, D., Herbert, B.E., Schlautman, M.A., Carraway, E.R., Hur, J., 2004. Cation π Bonding: A New Perspective on the Sorption of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons to Mineral Surfaces. *Journal of Environmental Quality* 33, 1322-1330.
- Zhu, H., Roper, C., Pfaender, F.K., Aitken, M.D., 2008. Effects of anaerobic incubation on the desorption of polycyclic aromatic hydrocarbons from contaminated soils. *Environmental Toxicology and Chemistry* 27, 837-844.
- Zhu, Y., Liu, H., Cheng, H., Xi, Z., Liu, X., Xu, X., 2005. The distribution and source apportionment of aliphatic hydrocarbons in soils from the outskirts of Beijing. *Organic Geochemistry* 36, 475-483.

Zimmerman, J.R., Ghosh, U., Millward, R.N., Bridges, T.S., Luthy, R.G., 2004. Addition of carbon sorbents to reduce PCB and PAH bioavailability in marine sediments: physicochemical tests. *Environmental Science and Technology* 38, 5458-5464.

Zsolnay, A., Baigar, E., Jimenez, M., Steinweg, B., Saccomandi, F., 1999. Differentiating with fluorescence spectroscopy the sources of dissolved organic matter in soils subjected to drying. *Chemosphere* 38, 45-50.

Annexes

Sommaire des Annexes

Annexe I :	Origines et propriétés des contaminants étudiés	I
Annexe II :	Matériels et Méthodes	XII
Annexe III :	Analyses complémentaires réalisées sur les sédiments étudiés	XXXV
Annexe IV :	Coefficients de partage obtenus pour les HAP et les PCB pour les sédiments étudiés	XLII
Annexe V :	Evolution des paramètres physico-chimiques des essais de percolation	XLV

Annexe I

Origines et propriétés des contaminants étudiés

1. Les hydrocarbures

Les hydrocarbures sont des composés organiques contenant exclusivement des atomes de carbone et d'hydrogène. Généralement, on distingue 2 grandes familles d'hydrocarbures :

- Les hydrocarbures saturés ;
- Les Hydrocarbures Aromatiques Polycycliques (HAP).

Les hydrocarbures rencontrés dans l'environnement peuvent être d'origine naturelle ou d'origine anthropique (Figure A1-1).

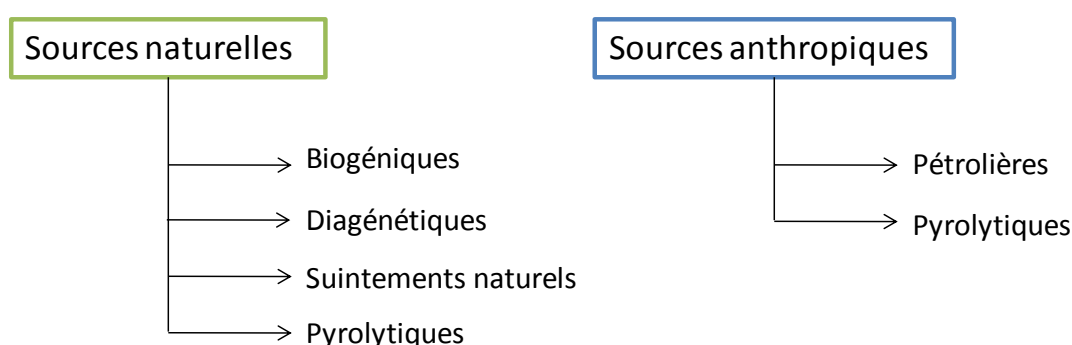


Figure A1-1 : Origine des hydrocarbures dans l'environnement.

- Les sources naturelles peuvent être divisées en quatre catégories : biogéniques (ce sont les composés synthétisés ou produits par les organismes vivants), diagénétique (composés produits au cours du processus de la diagenèse³³ de la matière organique), suintements naturels et pyrolytiques (composés produits au cours des incendies, feux de forêts et éruptions volcaniques...).
- Les sources anthropiques d'origine pyrolytique sont issues des composés produits lors de la combustion de la matière organique fossile ou récente utilisée dans le chauffage domestique, ainsi que les processus industriels comme les raffineries de pétrole. Les sources anthropiques d'origine pétrolières correspondent à toutes les pollutions induites par l'utilisation humaine des hydrocarbures hors combustion.

³³ La diagenèse dénote des processus physico-chimiques et biochimiques par lesquels les sédiments sont changés en roches sédimentaires. Ces transformations ont généralement lieu à faible profondeur, donc dans des conditions de pression et température peu élevées.

1.1. Les hydrocarbures saturés

Parmi les hydrocarbures saturés, nous avons les hydrocarbures aliphatiques et les hydrocarbures alicycliques (le naphténiqne). Notre étude se portera sur la classe des hydrocarbures aliphatiques qui sont constitués par (Figure A.1-2) :

- les alcanes linéaires (*n*-alcane : nC_{13} - nC_{40}) ;
- les alcanes ramifiés (pristane et phytane).

Les *n*-alcanes sont formés par des réactions de décarboxylation d'acides gras linéaires et ramifiés (Summons *et al.*, 1988) ou synthétisés par les algues, les bactéries et les cires épicuticulaires des végétaux supérieurs (Saliot et Tissier 1977). Les *n*-alcanes d'origine algale marine sont généralement caractérisés par un nombre d'atomes de carbone inférieur à nC_{21} avec une prédominance particulière du nC_{15} et du nC_{17} (Layeb 1990). La prédominance des *n*-alcanes à nombre impair d'atomes de carbone et de haut poids moléculaire, nC_{23} au nC_{33} , est habituellement caractéristique d'un apport organique terrestre. Cela se traduit par une empreinte chromatographique présentant des maxima en nC_{27} , nC_{29} et nC_{31} (Colombo *et al.*, 1989).

Les *n*-alcanes sont considérés comme marqueurs biologiques de la présence de végétaux chlorophylliens dans les sources de la matière organique (Belayouni 1983, Vankatesan et Kaplan 1987). L'étude de la distribution des *n*-alcanes dans les sédiments permet d'identifier les différentes sources de matière organique.

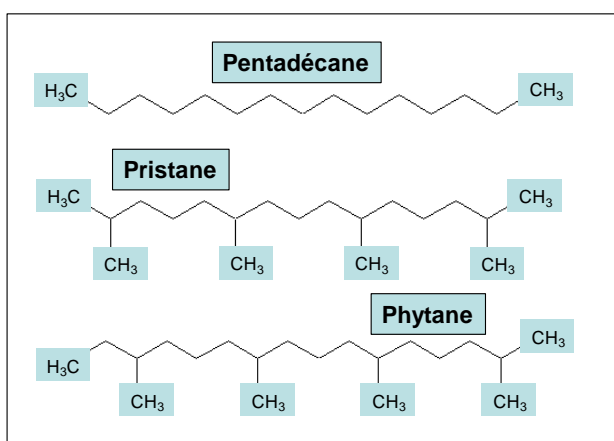


Figure A.1-2 : Structure du pentadécane (*n*-alcane) et des composés isoprénoïques (pristane et phytane¹).

1.2. Les hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP)

Les hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP) représentent une famille de plusieurs milliers de molécules organiques comportant au moins deux cycles aromatiques (Neff, 1979). Ils sont divisés en deux catégories : les composés de faible poids moléculaire comportant moins de 4 cycles aromatiques et les composés de haut poids moléculaire comportant 4 cycles ou plus. Nous produisons des HAP chaque fois que nous brûlons de la matière organique, telles que le charbon, le bois, l'huile, le tabac, les déchets ou aliments (cuisson, séchage, fumage) mais aussi en circulant en voiture et en raffinant du pétrole.

Les quantités et la nature des HAP formés dépendent de la température, de la durée de combustion et de la disponibilité de l'oxygène.

Les HAP sont présents dans l'environnement sous forme de mélanges complexes difficiles à caractériser et à mesurer. Ils sont généralement analysés par chromatographie en phase gazeuse couplée à la spectrométrie de masse ou par chromatographie en phase liquide à haute performance couplée à des détecteurs UV ou fluorimétrique. Les propriétés physiques et chimiques des HAP varient selon leur poids moléculaire et leur structure. Leur hydrosolubilité est faible et leur coefficient de partage octanol/eau (K_{ow}) est relativement élevé ($3,37 < \log K_{ow} < 7,64$; Luellen et Shea, 2002). Cette propriété leur confère un important potentiel d'adsorption sur les particules en suspension dans l'air ou dans l'eau. Les HAP sont chimiquement stables mais sont photosensibles.

La demi-vie de ces hydrocarbures est très variable selon les HAP : de quelques mois à plusieurs années. Certaines espèces animales comme les vertébrés supérieurs dont les poissons, métaboliseraient les HAP grâce à une enzyme de type cytochrome P450 (AFSSA, 2003 ; Xue et Warshawsky, 2005). Ils sont néanmoins classés substances toxiques persistantes par l'UNEP (UNEP, 2002).

Dans cette étude, nous nous sommes intéressés principalement aux 16 HAP de la liste des polluants prioritaires de l'Agence américaine de Protection de l'Environnement (US-EPA) et l'Organisation Mondiale de la Santé (Figure A.1-3).

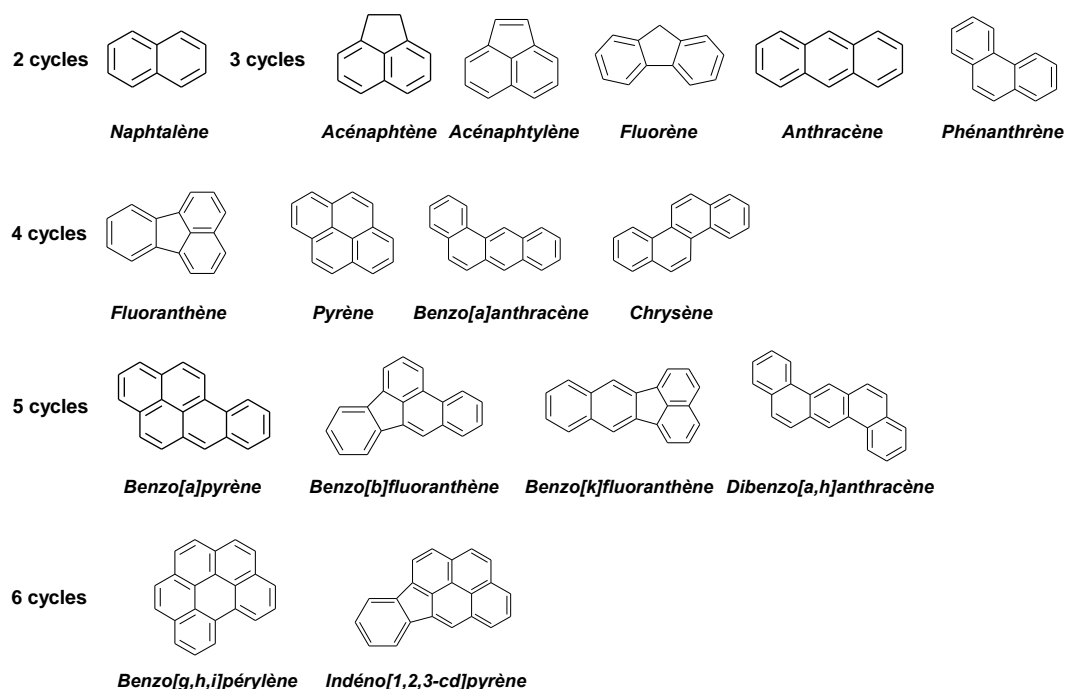


Figure A.1-3 : Présentation des 16 HAP classés prioritaires par l'US-EPA.

Cette liste sert de base à la plupart des études et programmes de recherche à travers le monde. Dans les sédiments, pour permettre les comparaisons entre les sites étudiés, une expression standardisée des concentrations peut se faire en considérant la somme de ces 16 HAP en $\mu\text{g.kg}^{-1}$ de poids sec de sédiment.

Origine et source des HAP

La première pollution par les HAP des sédiments superficiels de cours d'eau, provient principalement de deux ensembles d'activités : industrielles (production d'énergie, métallurgie, industries chimiques,...) et urbaines (transports, gestion et traitement des déchets...).

Les HAP sont présents à l'état naturel dans les combustibles fossiles tels que pétrole, gaz, charbon. Ils sont émis lors des incendies naturels, notamment les incendies de forêt et peuvent également être émis lors des éruptions volcaniques. Certains peuvent être synthétisés de façon naturelle par les végétaux, les bactéries et les algues (Tableau A.1-1).

Tableau A.1-1 : Récapitulatif des HAP émis par les différentes sources naturelles.

SOURCES	HAP concernés
Combustibles naturels	<i>Acénaphthène, Anthracène (12 g.kg⁻¹ de charbon), Benzo[a]pyrène, Benzo[k]fluoranthène, Chrysène, Dibenzo[a,h]anthracène, Fluorène, Indéno[1,2,3-c,d]pyrène</i>
Incendies	<i>Acénaphthène, Benzo[a]pyrène, Indéno[1,2,3-c,d]pyrène</i>
Eruptions Volcaniques	<i>Acénaphthène, Benzo[a]pyrène, Indéno[1,2,3-c,d]pyrène Benzo[a]pyrène (plantes, bactéries et algues)</i>
Synthèse naturelle	<i>Indéno[1,2,3-c,d]pyrène (feuilles d'arbres 26 à 234 µg.kg⁻¹, feuilles de tabac 18 à 38 µg.kg⁻¹, terreau 5 µg.kg⁻¹ et fumier de cheval 50 µg.kg⁻¹</i>

Au niveau des sources anthropiques, ce sont les HAP provenant des combustions incomplètes de matière organique fossile ou récente qui dominent. Les combustions incomplètes comprennent les échappements des moteurs thermiques diesel et essence, les combustions de charbon, fioul, bois, et gaz (modes de chauffage résidentiels).

Parmi les sources anthropiques, nous avons aussi le raffinage du pétrole, du schiste, utilisation du goudron, du charbon, du coke, du kérosène, sources d'énergie et de chaleur, revêtements routiers, fumée de cigarette, etc...(INERIS, 2006).

Il y a également des émissions de HAP lors de la cokéfaction, gazéification, distillation du charbon. Enfin des HAP sont contenus dans les huiles d'imprégnation servant au traitement du bois et les huiles moteurs usagées (Tableau A.1-2).

Quantitativement, les principales sources de HAP dans l'environnement sont le chauffage domestique et urbain (74 % de rejets dans l'environnement) ainsi que les transports (20 % des rejets correspondent à la combustion des carburants fossiles) (CITEPA, 2006). D'après le Comité Scientifique de la Toxicité, de l'Écotoxicité et de l'Environnement (CSTEE, 2003), les émissions de HAP par les automobiles représentent environ 30 % de la concentration des HAP dans les sédiments (rivières ou lacs) en Europe. Ces sources nombreuses et variées sont à l'origine d'une présence assez importante et ubiquiste des HAP dans tous les compartiments de l'environnement.

Tableau A.1-2 : Récapitulatif des HAP émis par les différentes sources anthropiques.

SOURCES	HAP concernés
Combustions incomplètes	<i>Acénaphène, Anthracène</i> (échappements d'automobiles (0,02 à 6,45 $\mu\text{g.m}^{-3}$ [OMS, 1998]), <i>Benzo(a)pyrène, Benzo(b)fluoranthène, Benzo(k)fluoranthène, Chrysène, Dibenzo(a,h)anthracène</i> (quantité libérée dans l'atmosphère 8,3 $\mu\text{g.km}^{-1}$ et de 0,33 $\mu\text{g.km}^{-1}$ parcouru pour des automobiles munies et non munies d'un pot catalytique), <i>Fluorène, Naphtalène, Phénanthrène, Pyrène</i>
Raffinage du pétrole	<i>Acénaphène, Anthracène, Benzo(a)pyrène, Benzo(b)fluoranthène, Benzo(k)fluoranthène, Fluorène</i> (2,4 $\mu\text{g.m}^{-3}$ en France (OMS, 1998), <i>Indéno[1,2,3-c,d]pyrène</i>
Incinérateurs	<i>Anthracène, Chrysène, Fluoranthène, Indéno[1,2,3-c,d]pyrène</i>
Revêtements routiers	<i>Anthracène, Benzo(a)pyrène, Benzo(b)fluoranthène</i> (10 g.kg^{-1} d'asphalte), <i>Dibenz(a,h)anthracène, Fluorène, Indéno[1,2,3-c,d]pyrène</i> (8 g.kg^{-1} de goudron), <i>Pyrène</i>
Charbon	<i>Acénaphène, Anthracène, Benzo(a)pyrène, Benzo(b)fluoranthène, Benzo(k)fluoranthène, Naphtalène</i>
Huiles	<i>Benzo(a)pyrène, Benzo(k)fluoranthène, Dibenz(a,h)anthracène, Fluorène, Phénanthrène, Pyrène</i>

2. Les polychlorobiphényles (PCB)

Les polychlorobiphényles (PCB) sont une famille de composés organochlorés, produits synthétiquement (chloration non sélective du biphényle), et ayant deux groupements phényles pouvant être substitués par 1 à 10 atomes de chlore (Figure A.1-4). Les différentes positions de l'atome de chlore (ortho, méta et para) donnent lieu à 209 congénères numérotés de 1 à 209 par l'International Union of Pure and Applied Chemistry (IUPAC). Une nomenclature spécifique, allant de PCB1 à PCB209 a été proposée par Ballschmister et Zell, (1980). Le nombre et la position des atomes de chlore sur la molécule déterminent à la fois leurs propriétés physicochimiques et leur éco-toxicité. Les produits commerciaux, caractérisés par une teneur en chlore moyenne variant de 30 à 70 %, sont des mélanges complexes de plusieurs dizaines de dérivés et portent des noms différents en fonction du pays producteur : Aroclor (USA), Clophen (Allemagne), Kanechlor (Japon), Fenclor (Italie), Pyralène (France), Soval (U.R.S.S.). Un produit est souvent identifié par un chiffre correspondant au degré de chloration. Par exemple, aux Etats Unis l'Aroclor est identifié par un nombre à 4 chiffres. Les deux premiers correspondent au nombre d'atomes de carbone de la molécule mère (biphényle) alors que les

deux derniers chiffres indiquent la teneur pondérale moyenne (%) en chlore ; ainsi l'Aroclor 1242 contient 12 atomes de carbones et 42 % de chlore.

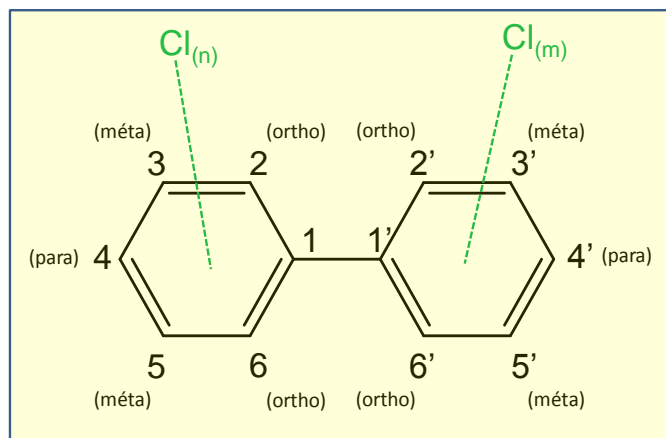


Figure A.1-5 : Formule développée générale des PCB ($1 \leq n+m \leq 10$).

Les PCB substitués ayant des atomes de chlore en position méta et para sont dits coplanaires car leur structure chimique peut être plane dans l'espace, contrairement aux PCB substitués en position ortho. Les PCB sont peu solubles dans l'eau, plus denses que l'eau mais aussi présentent un caractère hydrophobe et lipophile (Tableau A.1-3).

Tableau A.1-3 : Principales caractéristiques physico-chimiques des PCB.

Nom courant	PCB : Polychlorobiphényles
N°CAS (Chemical Abstracts Service)	1336-36-3
Formule brute	$C_{12}H_{(10-n)}Cl_n$
Densité	1,15 à 1,58
Pression de vapeur	$4,06E-03$ à $7,71 \cdot 10^{-05}$ mmHg
Solubilité dans l'eau	0,027 à 407 ppm
Log K_{ow}	2,8 à 7,14
Constante de Henry	$7,1 \cdot 10^{-03}$ à $1,13 \cdot 10^{-05}$ Pa.m ³ .mol ⁻¹

La configuration spatiale des PCB rend ces molécules particulièrement stables et plus le degré de chloration de la molécule est important, plus elle sera persistante dans l'environnement. Toutes ces caractéristiques entraînent une certaine bioconcentration dans les graisses et une bioamplification dans les organismes vivants au long de la chaîne alimentaire.

Les PCB apparaissent dans la liste des polluants organiques persistants (POPs) retenue par le protocole d'Aarhus³⁴ du 24/06/1998 et par la Convention de Stockholm de 2001. Principalement, 7 congénères sont définis comme indicateur de la pollution globale en PCB. Ces PCB_i indicateurs sont les PCB 28, 52, 101, 118, 138, 153 et 180 (AFSSA) (Figure A.1-6).

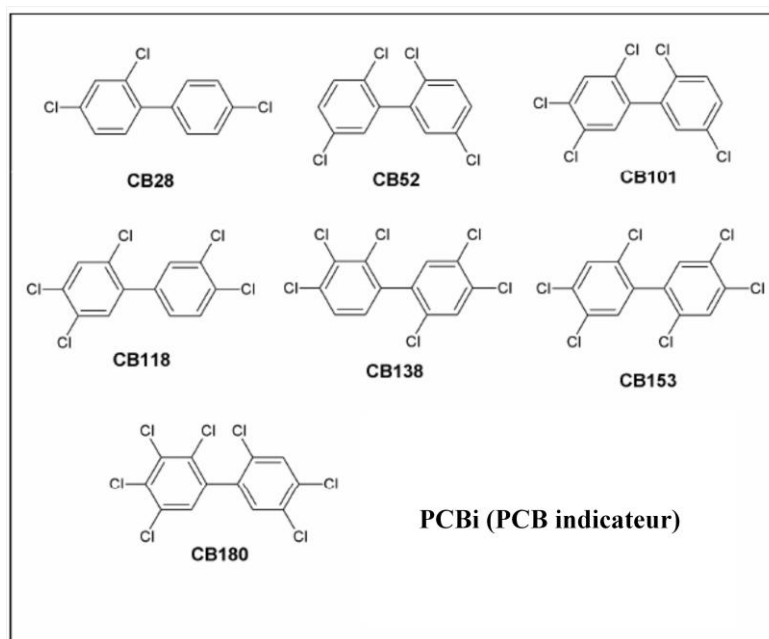


Figure A.1-6 : Formule développée des sept PCB étudiés.

Origine des polychlorobiphényles (PCB)

En raison de leurs différentes propriétés physico-chimiques, les PCB ont été utilisés dans diverses applications industrielles. On les retrouve principalement dans les transformateurs et condensateurs électriques, mais aussi dans les fluides caloporteurs, dans des additifs aux peintures ou encore dans les plastiques et les encres. Les PCB ont été synthétisés industriellement dans les années 1930 jusqu'aux années 1980, où la communauté scientifique s'est rendue compte de la persistance et surtout des effets toxiques des PCB dans l'environnement (Gustafsson, 1970).

Toxicité des PCB

³⁴ Le protocole d'Aarhus sur les polluants organiques persistants, adopté en 1998, fait suite à la convention de Genève de 1979 sur la pollution atmosphérique transfrontière à longue distance.

L'alimentation est la voie privilégiée de contamination de l'homme (OMS, 2004). Elle constitue, selon l'INERIS, 97 % des apports en PCB pour la population générale, l'air représentant 3 %. Les denrées alimentaires d'origine animale sont les principaux contributeurs dans la contamination des populations. Les aliments les plus à risque sont, en proportion de leur part dans l'alimentation, en premier lieu, les poissons et les produits de la mer, puis la viande et les produits laitiers et, enfin, les végétaux et les œufs (Meunier, 2008). Les PCB sont peu solubles dans l'eau ($2,8 < \text{Log } K_{ow} < 7,14$) et ont tendance à fortement se bioaccumuler dans les graisses animales (Schwarzenbach et al., 2003). La toxicité des PCB est liée par le nombre de chlore (Hansen, 1987). Par exemple, chez la perche (*Lepomis gibbosus*, *linné*), LC_{50}^{35} (*Lethal Concentration*) est respectivement de 10, 140 et 204 $\mu\text{g.L}^{-1}$ pour les mélanges Aroclor 1248 (48 % de chlore), 1254 (54 % de chlore) et 1260 (60 % de chlore).

De nombreuses études épidémiologiques qui recherchent une relation entre une exposition aux PCB et les effets sur les différentes fonctions de l'homme ont été menées dans différents types de populations : population générale, personnes vivant près d'un lieu contaminé, travailleurs exposés aux PCB et différentes classe d'âge...

Ainsi d'après l'analyse critique par l'INSPQ 2007, il est parfois difficile de tirer des conclusions claires entre exposition aux PCB et les effets toxiques chez l'homme à cause des éléments suivants :

- problème de puissance statistique ;
- biais (travailleurs sain, exposition à d'autres contaminants) ;
- choix des méthodes d'analyse ;
- contradiction entre les différentes études et manque de constance dans les résultats ;
- faible significativité du résultat ;
- caractérisation de l'exposition qualitative et quantitative des PCB difficiles .

Nous retiendrons les effets probables chez l'homme suivants :

- Effet sur la reproduction : diminution des cycles de menstruation, diminution du nombre de spermatozoïdes chez l'homme ;
- Effet sur le système endocrinien ;
- Effet sur la fonction thyroïdienne certaine chez l'homme ;
- Effet sur le système neurologique.

³⁵ La concentration létale est la concentration d'une substance qui provoque 50% de mortalité dans la population d'organismes étudiée, pendant un temps donné, par administration unique.

Chez les enfants : Quotient Intellectuel, difficulté pour l'apprentissage spatial et du langage, pour l'acquisition des connaissances, détérioration de l'activité psychomotrice, trouble de l'audition, effet sur le développement mental et moteur, affaiblissement de la mémoire. L'exposition prénatale perturbe le développement moteur et mental.

Chez l'adulte : rétrécissement de champ de vision, la diminution de la perception des couleurs, une moins bonne mémorisation du langage et une capacité auditive réduite, effet négatif sur l'apprentissage et un problème amnésique.

- Effet sur le système immunitaire : altération du système immunitaire conduisant à des infections des voies respiratoires et à des otites probables ;
- Mutagénèse-cancérogénèse ;
- Des effets initiateurs et promoteurs chez l'animal (avec des différences selon les PCB) ;
- Relation entre exposition au PCB et cancer du tractus biliaire, de l'intestin et de la peau ;
- Relation entre teneur en PCB des tissus cancéreux dans le cas du cancer du sein.

Autres effets :

- Sur la peau : irritation de la peau, une pigmentation des ongles et de la peau ; l'acné chlorique ;
- Sur les yeux : acné chlorique se manifestant par une hypersécrétion des glandes Meibomian, une pigmentation anormale de la conjonctive ;
- Sur les dents : altération de la qualité de l'émail.

Les différents effets résultent principalement d'une exposition chronique car elle touche des personnes vivant à proximité d'un lieu contaminé, travaillant au contact des PCB ou consommant des aliments contaminés. Finalement, il est sur que les PCB en général sont toxiques sur la santé mais il est difficile de caractériser l'effet de chaque PCB sur la santé, car les populations sont souvent exposées à des mélanges de PCB.

Annexe II

Matériels et Méthodes

1. Caractérisation des sédiments

1.1. Mesures des paramètres physico-chimiques (pH, Eh, EC)

Le pH des sédiments est mesuré sur une suspension de sédiment dans l'eau ultra pure selon le rapport massique liquide/solide de 5 (Norme AFNOR NF ISO 10390). 5 g équivalent poids sec de sédiment humide sont mis en solution dans 25 mL d'eau ultra pure. La suspension est agitée à l'aide d'un barreau aimanté pendant 15 min puis laissée au repos pendant 2 heures. La suspension est de nouveau agitée énergiquement juste avant la prise de la mesure. Les mesures des paramètres physico-chimiques des sédiments ont été réalisées selon le protocole normalisé NF ISO 10390³⁶ prévu pour la mesure du pH sur des matrices solides, en utilisant une électrode pH de « pénétration » (Bioblock Scientific 93136). Le pH des solutions a été déterminé à l'aide d'une électrode de pH de référence Ag/AgCl.

Les mesures du potentiel d'oxydoréduction ont été effectuées à l'aide d'une électrode combinée (Bioblock Scientific 83902). Elles ont été normalisées par rapport à l'Electrode Normale à Hydrogène par un multimètre Consort. L'électro-conductivité a été mesurée à l'aide du conductimètre (WTW 320-i).

2. Teneur en eau

La teneur en eau a été évaluée selon le protocole NF EN 14346 (130) soit par différence entre la masse de sédiment humides (P_H) et la masse de sédiments secs (P_S) après évaporation à l'étuve à 105°C. La teneur en eau (T_{eau}) est calculée par différence des pesées et est exprimée en %.

$$T_{eau} = (P_H - P_S) \cdot 100 / (P_H - T) \quad \text{Equation A.2-1}$$

Avec P_H le poids du sédiment humide et du contenant, P_S le poids du sédiment sec et du contenant et T le poids du contenant vide (exprimé en g).

³⁶ NF ISO 10390 : Qualité du sol. Détermination du pH (2005)

2.1. Granulométrie

La distribution granulométrique a été déterminée par utilisation d'un granulomètre laser (LS 200 Beckam Coulter) sur la fraction de sédiment inférieur à 4 mm. Les analyses ont été réalisées par le laboratoire LCA de Bordeaux et les fractions ont été regroupées afin de déterminer la proportion d'argile (< 2 µm), des limons fins (2-20 µm) et grossiers (20-50 µm), des sables fins (50-200 µm), grossiers (200-2000 µm) et très grossiers (2000-4000 µm) sur poids sec.

2.2. Porosité apparente

La porosité du sédiment a été calculée à partir de la teneur en eau du sédiment (%H₂O) selon la formule suivant dans laquelle ρ_{sed} est la densité du sédiment fixée à 2,65 g.cm³ (Achard, 2013).

$$\phi = \% \text{H}_2\text{O} / (\% \text{H}_2\text{O} + (1 - \% \text{H}_2\text{O}) / \rho_{\text{sed}}) \quad \text{Equation A.2-2}$$

2.3. Analyse du Carbone Organique Total (COT) et du Carbone Inorganique (CI)

Les analyses ont été réalisées en triplicat au CEREGE (Centre Européen de Recherche et d'Enseignement des Geosciences de l'Environnement) et à l'aide d'un analyseur de carbone TOC-VCSH (Shimadzu) couplé à un module SSM-5000A pour l'analyse d'échantillons solides. Seuls les échantillons présentant une déviation standard moyenne inférieure à 5 % ont été comptabilisés.

Avant toute mesure, les échantillons solides ont été finement broyés au mortier d'agate puis homogénéisés par quartage. Pour chaque analyse, une prise d'essai d'environ 65 mg de sédiment est placée dans un sabot en céramique (préalablement calciné à 900°C pendant 4 heures). La concentration de Carbone Total (CT) est déterminée en premier par oxydation catalytique à 900°C sous flux de O₂; le CO₂ produit étant détecté par Infra-Rouge (IR) (Ghosh and Hawthorne, 2010) et la concentration TC déterminée à l'aide d'une droite de calibration réalisée avec du glucose (Fisher Scientific, Analytical Reagent Grade). Le carbone inorganique est déterminé par ajout d'acide phosphorique à 85 % (Fisher Scientific, Analytical Reagent Grade) à 200°C. La courbe de calibration pour la détermination de la concentration en Carbone Inorganique est réalisée avec NaHCO₃/Na₂CO₃.

(Shimadzu, Analytical Reagent Grade). La différence entre le CT et le CI permet l'obtention de la concentration en Carbone Organique Total (COT) ou Particulaire (COP) qui est une autre dénomination.

2.4. Fractionnement de la MO

Le protocole de l'ISO/CD 12782-4 (2009) « Soil quality — Parameters for geochemical modelling of the leaching and speciation of constituents in soils and soil-like materials — Part 4: Extraction of humic substances from solid samples » est proche de celui de l'International Humic Substances Society (IHSS). Le principe est le suivant : « Des fractions de la matière organique dissoute sont isolées à partir de conditions opératoires spécifiques. Les acides humiques sont précipités à pH 1 et les acides fulviques (et la fraction organique hydrophobe neutre) sont adsorbés sur une résine XAD-8. Les composés organiques en solution après ajout de la résine sont classifiés comme des substances organiques hydrophiles. Les concentrations en carbone organique dissous (COD) sont mesurées à chaque étape pour connaître les quantités en acides fulviques et humiques, en matière organique hydrophobe et en substances organiques hydrophiles. Les étapes de la méthode sont résumées dans la Figure A.2-1.

2.5. Analyse du Black Carbon

Le black carbon a été analysé selon la méthode chimio-thermique développée par (Gustafsson *et al.*, 1997 ; Gustafsson *et al.*, 2001) pour les cinq sédiments étudiés. Le principe de la méthode repose sur l'isolement de la matière organique issue des processus de combustion (BC) de la matière organique totale. 5 g de sédiment sec ont été décarbonatés après ajout de HCL (1M) puis de nouveau séché à l'étude (105°C). 1 g de sédiment décarbonaté ont été positionné sur des nacelles en céramique. L'oxydation thermique est réalisée dans un four tubulaire de 500 mm de long (Herrmann-Hortz 28480 Chassant) à $375^{\circ}\text{C} \pm 3^{\circ}\text{C}$ sous un flux d'air constant (202 mL.h^{-1}) (Tylan FC 280) pendant 24 heures. Le débit d'oxygène a été initialement calibré par un générateur de bulles (Sensidyne, Gilian gilibrator 2). Ces opérations de conditionnement des échantillons ont été réalisées en triplicat dans l'unité CARA, de l'INERIS. Le carbone résiduel est par la suite mesuré au COTmètre au CEREGE comme indiqué précédemment.

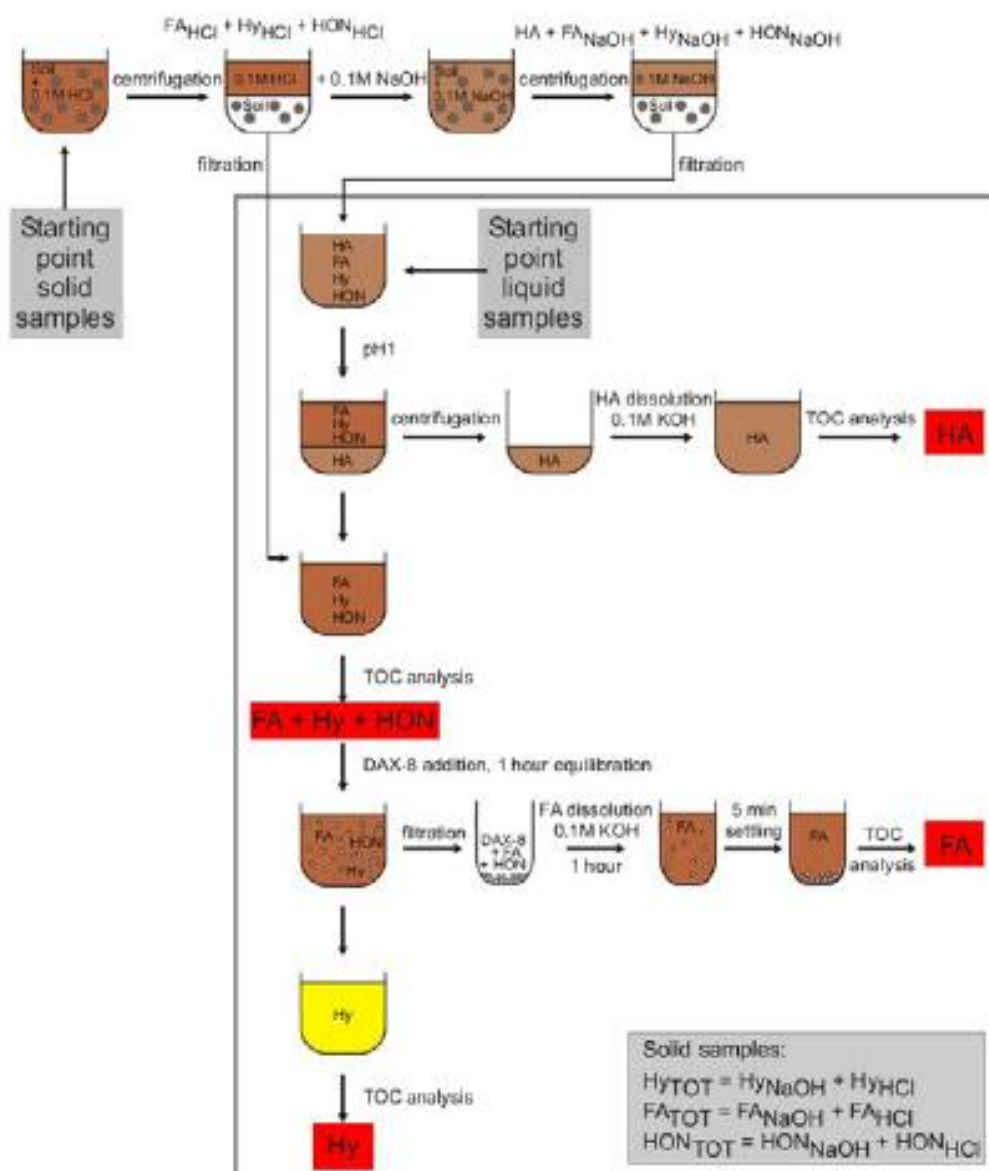


Figure A.2-1 : Protocole de séparation des substances humiques d'après la norme ISO/CD 12782-4 (2009).

2.6. Caractérisation physique du sédiment

L'identification des principales phases minéralogiques a été réalisée par Diffraction des Rayons X (DRX) au CEREGE. Les mesures ont été réalisées sur des échantillons broyés au CEREGE à l'aide d'un diffractomètre (Panalytical X'pert pro NPD Philips) à anticathode de cobalt ($\lambda K\alpha = 1,79 \text{ \AA}$), à 40 kV et 40 mA et d'un détecteur ponctuel, sur un domaine angulaire d'analyse compris entre 8° et 90° .

En DRX les minéraux ne sont correctement détectés que lorsqu'ils représentent environ 5 % de la masse totale des minéraux.

2.7. Teneurs en contaminants organiques dans les sédiments

Le schéma ci-dessous présente les différentes étapes du protocole analytique pour des échantillons solides et liquides. Les détails relatifs à chacune des phases sont explicités dans les paragraphes suivants. Pour les échantillons solides, les analyses ont été réalisées sur des échantillons secs et tamisés à 2 mm. La détermination du poids sec de sédiments est réalisée afin de tenir en compte la reprise en eau par le sédiment entre la phase de séchage et l'analyse. Pour les échantillons liquides, les fractions d'éluats ont été filtrées sur des filtres à 0,45 μm sur des filtres de quartz (Figure A.2-2).

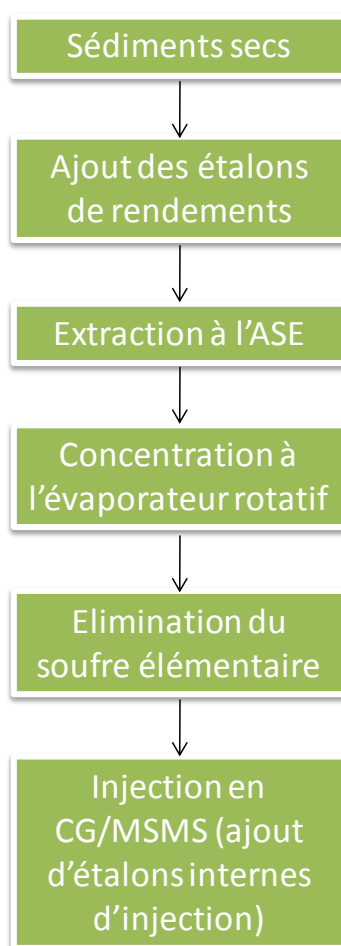


Figure A.2-2 : Protocole analytique utilisé pour l'analyse des contaminants organiques dans les sédiments.

2.7.1. Ajout des étalons internes de rendement

Les étalons internes sont utilisés pour calculer les rendements d'extraction et contrôler l'ensemble des manipulations. On accepte tout rendement supérieur ou égal à 60 %. Toutefois, les concentrations en contaminants n'ont pas fait l'objet de correction par rapport à ces rendements. Le choix des étalons de rendement est fonction de la résolution chromatographique et dans la mesure du possible qu'ils ne soient pas co-élus par les contaminants présents initialement dans le sédiment, des étalons internes de quantification et des PRC sélectionnés. Pour l'analyse des HAP, nous avons utilisé l'acenaphthène-d₁₀, le pyrène-d₁₀ et le pérylène-d₁₂, pour les PCB, les étalons de rendement utilisés sont le PCB 30, PCB 145 et PCB 198 et le nonadécane d40 a été utilisés pour quantifier les hydrocarbures saturés. Les étalons internes ont été achetés (Dr. Ehrenstorfer Laboratories, Allemagne).

2.7.2. Phase d'extraction

2.7.2.1. Cas des échantillons solides- Extraction accélérée par solvant (ASE)

Les extractions ont été réalisées par extraction accélérée par solvant au moyen de l'extracteur automatique de Dionex ASE 350. Cette technique consiste à extraire les contaminants d'une matrice solide par solvant organique porté à haute température et haute pression. Le solvant peut être utilisé à des températures supérieures au point d'ébullition, mais restera à l'état liquide, traduisant une meilleure efficacité, un temps d'extraction relativement court et une économie de solvant. La première parution traitant de l'ASE date de 1995. De nombreuses études ont comparé l'efficacité des différentes méthodes d'extractions utilisées pour extraire des composés organiques : méthode Soxhlet, ASE, et microwave-assisted extraction (MAE). La technique ASE et MAE présentent des résultats semblables pour la co-extraction de PCB et de PBDE (polybrominated diphenyl ethers) avec des rendements et des taux de rendement plus importants qu'une extraction par Soxhlet.

L'appareillage, avant toute utilisation, a été nettoyé selon la méthode suivante :

Tableau A.2-1 : Méthode pour le nettoyage de l'ASE, essentiellement réalisée avant et après une séquence d'extraction.

Utilisation	Nettoyage de l'appareil
Température de chauffe (°C)	100
Temps de chauffage (min)	5
Temps d'extraction (min)	5
Nombre de cycles	2
Volume de rinçage (%)	60
Temps de purge (s)	60
Solvant A	Hexane
Solvant B	Acétone
Ratio entre solvants A/B (v/v)	1

Les cellules ont également été nettoyées au savon puis rincées avec de l'eau du robinet. Suite à cette première phase de nettoyage, les cellules ont été disposées dans plusieurs bains d'eau distillée, acétone, méthanol et dichlorométhane par passage aux ultra-sons pendant 15 min puis séché à l'étuve.

La quantité de sédiments extraite varie de 2 à 3 g de sédiment sec. Les cellules ont été préparées de la manière suivante : ajout des filtres en quartz (destinés à protéger le fritté et à empêcher le passage de particules des sédiments dans le circuit), ajout de 1 g d'alumine, mélange des sédiments avec 1 g de cuivre activé. Les conditions d'extraction des échantillons pour les HAP, PCB et les HCT sont présentées dans les Tableaux A.2-2 et A.2-3.

Tableau A.2-2 : Méthode d'extraction des HAP et des PCB par ASE 350.

Utilisation	Extraction HAP et PCB
Température de chauffe (°C)	150
Temps de chauffage (min)	7
Temps d'extraction (min)	5
Nombre de cycles	2
Volume de rinçage (%)	75
Temps de purge (s)	60
Solvant A	Dichlorométhane
Solvant B	Hexane
Ratio entre solvants A/B (v/v)	1

Tableau A.2-3 : Méthode d'extraction des HCT par ASE 350.

Utilisation	Extraction HCT
Température de chauffe (°C)	175
Temps de chauffage (min)	8
Temps d'extraction (min)	5
Nombre de cycles	2
Volume de rinçage (%)	75
Temps de purge (s)	60
Solvant A	Dichlorométhane
Solvant B	Acétone
Ratio entre solvants A/B (v/v)	1

Pour chaque échantillon, les extraits sont récupérés dans des tubes en verre de 50 mL. Les extraits sont par la suite évaporés sous flux d'azote modéré jusqu'à 1 ml puis transvasés dans des piluliers. Les rinçages (3 fois) au moment des transferts sont réalisés avec de l'hexane. A cette étape, les extraits sont évaporés sous flux d'azote pour atteindre un volume inférieur à 500 µL et transvasés dans des vials initialement calibrés. A ce stade, les étalons internes et une quantité d'hexane sont ajoutés afin d'obtenir un volume final de 500 µL. L'ajout d'hexane est effectué par pesée en considérant la densité de l'hexane.

2.7.2.2. Cas des échantillons liquides

L'analyse des échantillons liquides issus des percolats ou des lixiviats ont suivi le même protocole. Initialement, deux méthodes d'extraction ont été comparées : l'extraction liquide/liquide (LLE) et l'extraction sur phase solide (SPE) pour les HAP, PCB et hydrocarbures totaux. Plusieurs cartouches SPE ont été testées : STRAT X (Phenomenex), HLB (Waters), C18 et NH2C18ec (Macherey-Nagel) selon des modes opératoires définis par les fournisseurs comme présentés dans le tableau ci-après.

Tableau A.2-4 : Conditionnement des cartouches SPE testées.

Fournisseur	Phénomenex	Waters	Macherey-Nagel	
Cartouche SPE	STRATA X	HLB	C18ec	NH2C18ec
Conditionnement	5 mL de DCM, 5 mL de MeOH, 5 mL d'eau	5 mL de DCM, 5 mL de MeOH, 5 mL d'eau	5 mL de MeOH	10 mL de DCM, 10 mL de MeOH, 10 mL eau/2-propanol (9-1, v/v)
Lavage	5 mL d'eau	5 mL d'eau	2 mL d'eau/propanol (9-1, v/v)	2 mL d'eau/propanol (9-1, v/v)

Elution	8 mL de DCM	8 mL de DCM	2 mL de DCM	4 mL de DCM
---------	-------------	-------------	-------------	-------------

La comparaison des rendements d'extraction par dopage d'échantillon d'eau milliQ nous a orienté vers l'utilisation de la méthode LLE, présentant de meilleur rendement et une plus grande reproductibilité. Le protocole d'extraction est présenté ci-après par la Figure ci-après.

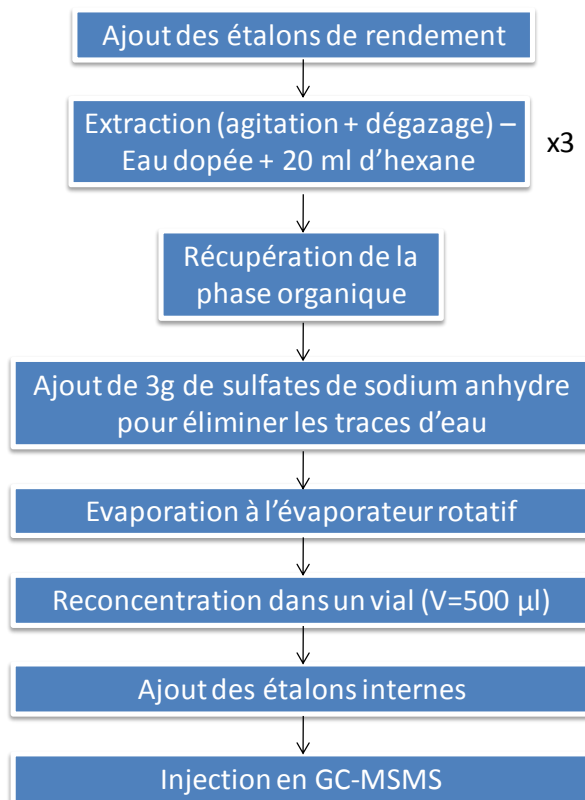


Figure A.2-3 : Protocole d'extraction des HAP, PCB et HCT par LLE.

Les différentes fractions sont récupérées dans des béchers (initialement pyrolysé à 450°C pendant 12 heures). Pour chaque échantillon, les extraits sont transférés dans des ballons (initialement pyrolysé à 450°C pendant 12 heures) puis concentrés à l'évaporateur rotatif. Par la suite les extraits sont transvasés dans des piluliers de 20 mL après un triple rinçage des ballons. A cette étape, les extraits sont évaporés sous flux d'azote pour atteindre un volume inférieur à 500 µL et transvasés dans des vials initialement calibrés. A ce stade, les étalons internes une quantité d'hexane sont ajoutés afin d'obtenir un volume final de 500 µL. L'ajout d'hexane est effectué par pesée en considérant la densité de l'hexane.

2.7.3. Analyse des contaminants organiques

Les analyses des HAP et des PCB ont été effectuées sur un chromatographe en phase gazeuse Agilent 7890 couplé à un spectromètre de masse/masse Agilent triple quadripôles 7000. Le système de GC-MSMS est interfacé avec une station informatique de pilotage, d'acquisition et de traitement des données. Cette technique est utilisée pour une identification et une détection sensible et quantitative des HAP mais également des PCB. L'identification des composés est réalisée par l'acquisition des spectres de masse complets de composés en mode EI (ionisation électrique). La quantification est réalisée en mode de scrutation d'ions sélectionnés (SIM – selected Ion Monitoring) par rapport à la réponse d'un étalon interne en concentration identique dans la gamme de calibration et dans les échantillons. La liste des composés individuels est présentée dans les Tableaux A.2-5 et A.2-6. La quantification des HAP a été effectuée pour les 16 HAP prioritaires selon la liste de l'US-EPA (Environmental Protection Agency). Concernant les PCB, la liste des 7 PCB recommandés a été complétée par 71 autres composés présents dans le mix-1 et mix-2 (Cluzeau Info Labo).

Tableau A.2-5 : Liste des composés HAP analysés, abréviations, ion de quantification et de qualifications.

Produit de référence	Nom des composés	Abréviation	Ion de quantification	Ion de qualification (1)	Ion de qualification (2)	Etalon de quantification
Mix 16	Naphtalène	Naph	128	129	100	Ph-d10
Mix 16	Acéptylène	ACNY	152	153	76	Ph-d10
ER	Acénaphène-d10	ACN-d10	163	164	86	Ph-d10
Mix 16	Acénaphène	ACN	153	154	76	Ph-d10
Mix 16	Fluorène	F	166	164	82	Ph-d10
EI	Phénanthrène-d10	Ph-d10	188	189	98	Ph-d10
Mix 16	Phénanthrène	Ph	178	179	88	Ph-d10
PRC	Anthracène-d10	An-d10	188	186	86	Ph-d10
Mix 16	Anthracène	An	178	176	76	Ph-d10
PRC	Fluoranthène-d10	Fl-d10	212	160	213	Ph-d10
Mix 16	Fluoranthène	Fl	202	150	203	Ph-d10
ER	Pyrène-d10	Py-d10	212	111	210	Ph-d10
Mix 16	Pyrène	Py	202	101	200	Ph-d10
Mix 16	Benz[a]anthracène	BaAN	228	207	191	Ph-d10
PRC	Chrysène-d12	Chr-d12	240	219	125	Ph-d10
Mix 16	Chrysène	Chr	228	207	113	Ph-d10
Mix 16	Benzo[b]fluoranthène	BbFl	252	207	177	lpy-d12
Mix 16	Benzo[k]fluoranthène	BkFl	252	207	177	lpy-d12
PRC	Benz[a]pyrène-d12	BaPy-d12	264	219	189	lpy-d12
Mix 16	Benz[a]pyrène	BaPy	252	207	177	lpy-d12
ER	Pérylène-d12	Per-d12	264	219	189	lpy-d12

Produit de référence	Nom des composés	Abréviation	Ion de quantification	Ion de qualification (1)	Ion de qualification (2)	Etalon de quantification
PRC	Dibenz[<i>a,h</i>]anthracène-d14	DBA-d14	292	221	205	lpy-d12
Mix 16	Dibenz[<i>a,h</i>]anthracène	DBA	278	207	191	lpy-d12
Mix 16	Benzo[<i>g,h,i</i>]pérylène	BPér	276	253	191	lpy-d12
El	Indéno[1,2,3- <i>c,d</i>]pyrène-d12	lpy-d12	288	219	245	lpy-d12
Mix 16	Indéno[1,2,3- <i>c,d</i>]pyrène	IPy	276	207	133	lpy-d12

Tableau A.2-4 : Liste des composés PCB analysés, abréviations, ion de quantification et de qualifications.

Produit de référence	Numérotation Ballschmiter & Zell (BZ)	Nom IUPAC*	Nombre de chlore	Ion de quantification	Ion de qualification (1)	Ion de qualification (2)	Etalon de quantification
Mix 1	PCB 1	2-Chlorobiphényle	1	188	152	187	PCB 78
Mix 1	PCB 4	2,2'-Dichlorobiphényle	2	222	152	187	PCB 78
Mix 1	PCB 6	2,3'-Dichlorobiphényle	2	222	152	187	PCB 78
Mix 1	PCB 8	2,4'-Dichlorobiphényle	2	222	152	187	PCB 78
Mix 1	PCB 9	2,5-Dichlorobiphényle	2	222	152	187	PCB 78
PRC	PCB 10	2,6-Dichlorobiphényle	2	222	152	187	PCB 78
PRC	PCB 14	3,5-Dichlorobiphényle	2	222	152	187	PCB 78
Mix 1	PCB 16	2,2',3-Trichlorobiphényle	3	256	186	221	PCB 78
Mix 1	PCB 18	2,2',5-Trichlorobiphényle	3	256	186	221	PCB 78
Mix 1	PCB 19	2,2',6-Trichlorobiphényle	3	256	258	186	PCB 78
Mix 1	PCB 22	2,3,4'-Trichlorobiphényle	3	256	258	186	PCB 78
Mix 1	PCB 25	2,3',4-Trichlorobiphényle	3	258	256	186	PCB 78
Mix 3/1	PCB 28	2,4,4'-Trichlorobiphényle	3	256	258	186	PCB 78
PRC	PCB 29	2,4,5-Trichlorobiphényle	3	256	258	186	PCB 78
ER	PCB 30	2,4,6-Trichlorobiphényle	3	256	258	186	PCB 78
Mix 2	PCB 37	3,4,4'-Trichlorobiphényle	3	256	258	186	PCB 78
Mix 2	PCB 41	2,2',3,4-Tétrachlorobiphényle	4	292	290	257	PCB 78
Mix 1	PCB 44	2,2',3,5'-Tétrachlorobiphényle	4	292	290	257	PCB 78
Mix 2	PCB 45	2,2',3,6-Tétrachlorobiphényle	4	292	290	257	PCB 78
Mix 2	PCB 46	2,2',3,6'-Tétrachlorobiphényle	4	292	290	257	PCB 78
Mix 1	PCB 47	2,2',4,4'-Tétrachlorobiphényle	4	292	290	257	PCB 78
Mix 2	PCB 48	2,2',4,5-Tétrachlorobiphényle	4	292	290	257	PCB 78
Mix 1/3	PCB 52	2,2',5,5'-Tétrachlorobiphényle	4	292	220	255	PCB 78
Mix 1	PCB 56	2,3,3',4'-Tétrachlorobiphényle	4	292	290	220	PCB 78
Mix 2	PCB 60	2,3,3',4'-Tétrachlorobiphényle	4	292	290	257	PCB 78
Mix 1	PCB 67	2,3',4,5-Tétrachlorobiphényle	4	292	290	220	PCB 78
Mix 1	PCB 69	2,3',4,6-Tétrachlorobiphényle	4	292	290	220	PCB 78
Mix 2	PCB 70	2,3',4',5-Tétrachlorobiphényle	4	292	290	257	PCB 78
Mix 1	PCB 71	2,3',4',6-Tétrachlorobiphényle	4	292	290	220	PCB 78

Produit de référence	Numérotation Ballschmiter & Zell (BZ)	Nom IUPAC*	Nombre de chlore	Ion de quantification	Ion de qualification (1)	Ion de qualification (2)	Etalon de quantification
Mix 1	PCB 74	2,4,4',5-Tétrachlorobiphényle	4	292	290	220	PCB 78
EI	PCB 78	2,4,4',5-Tétrachlorobiphényle	4	292	290	220	PCB 78
Mix 1	PCB 82	2,2',3,3',4-Pentachlorobiphényle	5	326	328	256	PCB 78
Mix 2	PCB 83	2,2',3,3',5-Pentachlorobiphényle	5	326	328	256	PCB 78
Mix 2	PCB 84	2,2',3,3',6-Pentachlorobiphényle	5	326	328	256	PCB 78
Mix 1	PCB 87	2,2',3,4,5'-Pentachlorobiphényle	5	326	328	256	PCB 78
Mix 2	PCB 95	2,2',3,5',6-Pentachlorobiphényle	5	326	328	256	PCB 78
Mix 3	PCB 101	2,2',4,5,5'-Pentachlorobiphényle	5	326	328	256	PCB 78
Mix 2	PCB 103	2,2',4,5',6-Pentachlorobiphényle	5	326	328	256	PCB 78
Mix 2	PCB 109	2,3,3',4,6-Pentachlorobiphényle	5	326	328	256	PCB 78
Mix 1	PCB 110	2,3,3',4',6-Pentachlorobiphényle	5	326	328	256	PCB 78
PRC	PCB 112	2,3,3',5,6-Pentachlorobiphényle	5	326	328	256	PCB 78
Mix 2	PCB 115	2,3,4,4',6-Pentachlorobiphényle	5	326	328	256	PCB 78
Mix 3	PCB 118	2,3',4,4',5-Pentachlorobiphényle	5	326	328	256	PCB 78
Mix 2	PCB 132	2,2',3,3',4,6'-Hexachlorobiphényle	6	360	362	290	PCB 78
Mix 2	PCB 135	2,2',3,3',5,6'-Hexachlorobiphényle	6	360	362	290	PCB 78
Mix 1/3	PCB 138	2,2',3,4,4',5'-Hexachlorobiphényle	6	360	362	290	MIREX
Mix 2	PCB 141	2,2',3,4,5,5'-Hexachlorobiphényle	6	360	362	290	PCB 78
ER	PCB 145	2,2',3,4,6,6'-Hexachlorobiphényle	6	360	362	290	PCB 78
Mix 1	PCB 146	2,2',3,4',5,5'-Hexachlorobiphényle	6	360	362	290	PCB 78
Mix 1	PCB 147	2,2',3,4',5,6-Hexachlorobiphényle	6	360	362	290	PCB 78
Mix 2	PCB 149	2,2',3,4',5',6-Hexachlorobiphényle	6	360	362	290	PCB 78
Mix 1/3	PCB 153	2,2',4,4',5,5'-Hexachlorobiphényle	6	360	362	290	PCB 78
Mix 2	PCB 170	2,2',3,3',4,4',5-Heptachlorobiphényle	7	394	396	324	MIREX
Mix 2	PCB 171	2,2',3,3',4,4',6-Heptachlorobiphényle	7	394	396	324	MIREX
Mix 2	PCB 172	2,2',3,3',4,5,5'-Heptachlorobiphényle	7	394	396	324	MIREX
Mix 1	PCB 173	2,2',3,3',4,5,6-Heptachlorobiphényle	7	394	396	324	MIREX
Mix 1	PCB 174	2,2',3,3',4,5,6'-Heptachlorobiphényle	7	394	396	324	MIREX
Mix 1	PCB 177	2,2',3,3',4,5',6'-Heptachlorobiphényle	7	394	396	324	MIREX
Mix 2	PCB 178	2,2',3,3',5,5',6-Heptachlorobiphényle	7	394	396	324	MIREX
Mix 1	PCB 179	2,2',3,3',5,6,6'-Heptachlorobiphényle	7	394	396	324	MIREX
Mix 1/3	PCB 180	2,2',3,4,4',5,5'-Heptachlorobiphényle	7	394	396	324	MIREX
Mix 2	PCB 183	2,2',3,4,4',5',6-Heptachlorobiphényle	7	394	396	324	MIREX
Mix 1	PCB 187	2,2',3,4',5,5',6-Heptachlorobiphényle	7	394	396	324	MIREX
Mix 1	PCB 194	2,2',3,3',4,4',5,5'-Octachlorobiphényle	8	430	358	393	MIREX
Mix 1	PCB 195	2,2',3,3',4,4',5,6-Octachlorobiphényle	8	430	358	393	MIREX
ER	PCB 198	2,2',3,3',4,5,5',6-Octachlorobiphényle	8	430	358	393	MIREX
Mix 1	PCB 201	2,2',3,3',4,5',6'-Octachlorobiphényle	8	430	358	393	MIREX
Mix 1	PCB 203	2,2',3,4,4',5,5',6-Octachlorobiphényle	8	430	358	393	MIREX
PRC	PCB 204	2,2',3,4,4',5,6,6'-Octachlorobiphényle	8	430	358	393	MIREX
EI	MIREX			272			

*Union internationale de chimie pure et appliquée

L'analyse des Hydrocarbures totaux a été effectuée en GC-FID (Autosystem XL Perkin Elmer).

2.7.3.1. Analyse des HAP et des PCB

2.7.3.1.1. Conditions analytiques utilisées en GC-MSMS

L'injection de 1 μL est effectuée en splitless adapté aux analyses de traces et qui nécessite l'utilisation d'un étalon interne. La colonne utilisée est une HP-5MS (phase stationnaire=phényl-methylpolysiloxane, dimension $L=30\text{ m}$, $d_i=0,25\text{ mm}$ et épaisseur de phase stationnaire $e_f=0,25\text{ }\mu\text{m}$) ; elle est placée dans un four à thermostat contrôlable. Les composés entraînés par le gaz vecteur (hélium) vont interagir avec la phase stationnaire ; leur vitesse de migration dépendra de leur affinité respective avec la phase stationnaire. Ce phénomène conduit à la séparation des différents solutés en sortie de colonne.

Le réglage et le calibrage précis et systématiques d'un spectromètre de masse (ajustement de la sensibilité, de la résolution et calibrage de la masse) sont nécessaires pour mener des analyses quantitatives des composés organiques. Dans notre pratique, le réglage est automatisé en utilisant l'étalon interne de perfluorotri-n-butylamine (PFTBA), l'unité informatique de contrôle du spectromètre de masse et le logiciel « autotune ». Le réglage est mené sur des ions m/z 69, 219 et 502 de manière itérative par le logiciel, en ajustant les paramètres du spectromètre de masse jusqu'à la convergence des paramètres du spectre de masse du PFTBA avec la référence et avec les exigences spectrales recherchées (ex. l'abondance relative des ions et des ratios isotopiques). Pour les HAP et PCB, l'énergie d'ionisation électronique collision utilisée est de 70 eV (énergie communément utilisée pour l'acquisition des spectres de masse). Les conditions opératoires en GC-MSMS utilisées pour les deux familles de contaminant sont présentées dans les Tableaux A.2-7 et A.2-8.

Tableau A.2-7 : Analyse des HAP en GC-MSMS.

GC-MS (Agilent)	Paramètres opératoires
Chromatographe avec passeur d'échantillons	
Injecteur	Type splitless
Volume injecté	1 (µl)
Vitesse d'injection	Rapide
Température d'injection	60°C
Rampe de température de l'injecteur	200°C/min
Palier de température de l'injecteur	300°C pendant 10 min
Colonne capillaire HP-5MS	
Phase	5% diphenyl/95% dimethyl polysiloxane
Longueur	30 m
Diamètre interne	0,25 mm
Epaisseur du film	0,25 µm
Programmation du four	
Température initiale du four	55°C pendant 2 min
Rampe de température n°1	8 °C/min
Palier de température n°1	120°C
Rampe de température n°2	5°C/min
Palier de température n°2	300°C pendant 5 min
Gaz vecteur	Hélium
Débit de gaz	1 ml/min
Temps total du run	51 min 13 s
Détecteur - MS	
Energie d'ionisation en impact électronique	70 eV
Température de la source	230 °C
Température des quadripôles	150°C
Température de la ligne de transfert	300°C
Cellule de collision	
Gaz de collision - Azote	1,5 ml/min

Tableau A.2-8 : Analyse des PCB en GC-MSMS.

GC-MS (Agilent)	Paramètres opératoires
Chromatographe avec passeur d'échantillons	
Injecteur	Type splitless
Volume injecté	1 (µl)
Vitesse d'injection	Rapide
Température d'injection	300°C
Rampe de température de l'injecteur	/
Palier de température de l'injecteur	/
Colonne capillaire HP-5MS	
Phase	5% diphenyl/95% dimethyl polysiloxane
Longueur	30 m
Diamètre interne	0,25 mm
Epaisseur du film	0,25 µm
Programmation du four	
Température initiale du four	60°C pendant 1 min
Rampe de température n°1	12 °C/min
Palier de température n°1	190°C
Rampe de température n°2	3°C/min
Palier de température n°2	260°C
Gaz vecteur	Hélium
Débit de gaz	1 ml/min
Temps total du run	35 min 17 s
Détecteur - MS	
Energie d'ionisation en impact électronique	70 eV
Température de la source	230 °C
Température des quadripôles	150°C
Température de la ligne de transfert	300°C
Cellule de collision	
Gaz de collision - Azote	1,5 ml/min

2.7.3.1.2. Identification des composés – enregistrement des spectres complets (TIC)

L'identification des HAP et des PCB a été réalisée par l'acquisition du courant ionique total (TIC) et des spectres de masse complets, ainsi que par la comparaison avec les temps de rétention chromatographiques déterminés pour les étalons des composés purs.

2.7.3.1.3. Etalonnage et quantification en GC-MSMS en mode SIM

L'étalonnage et la quantification des HAP et des PCB ont été effectués en mode SIM. Cette technique consiste à l'enregistrement du courant ionique des ions sélectionnés, c'est-à-dire des ions les plus intenses et/ou les plus caractéristiques d'un fragment et/ou de l'ion moléculaire d'un composé déterminé. Ce mode permet d'obtenir une sensibilité élevée du fait de l'augmentation du nombre de balayages de chaque ion sélectionné et en raison de l'importante diminution du bruit de fond. Les paramètres opératoires essentiels de l'acquisition en mode SIM sont représentés dans les tableaux ci-après pour les HAP les PCB. La détection des ions se fait par groupe d'ions dans une fenêtre de temps de rétention des composés recherchés. En général, le nombre d'ion ne devrait pas dépasser 20 ions. Le temps de balayage (« dwell time ») de chaque ion est un paramètre critique. Il doit être le même pour chaque ion dans le groupe (pour conserver les ratios des ions) ; de plus pour l'analyse en GC-MSMS, il ne devrait pas être inférieur à 20 ms et la somme des temps de balayage dans chaque groupe ne devrait pas dépasser 500 ms. Ces conditions ont été largement respectées dans notre protocole avec un découpage en 8 groupes d'ions pour les HAP et en 6 groupes d'ions pour les PCB.

Cependant, la réponse du détecteur peut varier dans le temps. La méthode d'étalonnage interne en continu permet une meilleure reproductibilité de la mesure. L'étalonnage interne est mené par ajout d'une quantité connue et constante des étalons internes. Dans l'analyse des HAP, le phénanthrène- d_{10} et l'indéno[1,2,3-*c,d*]pyrène- d_{12} et pour les PCB le PCB 78 et le MIREX, ont été utilisés comme étalons internes. Ces ajouts ont été effectués dans la gamme d'étalonnage et pour chaque vial analysé. L'étalonnage consiste en une séquence d'injections pour des concentrations en contaminants grandissantes. Ainsi la linéarité de la calibration est vérifiée en continu en utilisant 8 points dans la courbe d'étalonnage établie entre le ratio des réponses (A_x/A_i où A_x est la réponse obtenue pour le composé quantifié et A_i la réponse obtenue pour l'étalon interne de référence) et le ratio des concentrations (C_x/C_i où C_x est la concentration du composé quantifié et C_i la concentration de l'étalon interne de référence).

Tableau A.2-9 : Paramètres opératoires essentiels de l'acquisition en mode SIM des

Groupe N°	Temps de rétention (min)	Temps de balayage (ms)	Ions dans le groupe (AMU)	Gain
1	9,0	300	128	10
2	12,5	80	163, 154, 153, 152	10
3	17,5	150	166, 165	10
4	21,0	85	188, 179, 178, 176	10

5	26,0	150	212, 202	10
6	31,0	100	240, 228, 226	10
7	36,5	100	264, 253, 252	10
8	42,0	60	292, 288, 279, 278, 277	10

Tableau A.2-10 : Paramètres opératoires essentiels de l'acquisition en mode SIM des

Groupe N°	Temps de rétention (min)	Temps de balayage (ms)	Ions dans le groupe (AMU)	Gain
1	9,0	80	256, 222, 188, 152	10
2	13,0	40	326, 292, 258, 256, 255, 222, 220, 186	10
3	17,0	45	360, 328, 326, 292, 256, 255, 220	10
4	21,5	50	362, 360, 328, 326, 290, 256	10
5	23,0	40	430, 396, 394, 393, 362, 360, 324, 290	10
6	27,0	40	430, 396, 394, 393, 362, 360, 324, 272, 237	10

Le modèle de régression linéaire est utilisé pour l'établissement des courbes d'étalonnage.

2.7.3.2. Analyse des HCT

L'analyse des extraits est réalisée par chromatographie en phase gazeuse couplée à un détecteur à ionisation de flamme (CPG/FID). La chromatographie en phase gazeuse (CPG) permet de séparer des molécules d'un mélange de nature et de volatilité très diverses. Elle s'applique principalement aux composés gazeux ou susceptibles d'être vaporisés, sans décomposition, par chauffage. Le mélange à analyser est vaporisé au niveau de l'injecteur à l'entrée d'une colonne imprégnée d'une phase stationnaire, puis il est transporté à travers celle-ci à l'aide d'un gaz vecteur (nous avons utilisé au laboratoire l'hélium comme gaz vecteur). L'injection de 1 μ L est effectuée en splitless adapté aux analyses de traces. La colonne utilisée est une HP-5MS (phase stationnaire=phényl-methylpolysiloxane, dimension L=30 m, d_i =0,25 mm et épaisseur de phase stationnaire e_f = 0,25 μ m). Cette colonne permet d'atteindre des températures élevées (prochs de 400°C) permettant l'analyse des composés lourds (> C_{25}). A la sortie de la colonne, la détection des analytes est assurée par un détecteur à ionisation de flamme. Concernant le détecteur à ionisation de flamme, une tension de l'ordre de la centaine de volts est maintenue entre la buse de la flamme et une électrode entourant cette dernière. Lorsque les molécules traversent la flamme, elles sont ionisées ce qui provoque entre les électrodes un courant électrique qui est ensuite amplifié. Sur un enregistreur, on obtient par conséquent un signal

proportionnel au débit - masse du soluté dans le détecteur. Les conditions opératoires sont décrites dans le Tableau A.2-11.

Tableau A.2-11 : Paramètres opératoires pour l'analyse des HCT en GC-FID.

GC-FID	Paramètres opératoires
Chromatographe avec passeur d'échantillons	
Injecteur	Type splitless
Volume injecté	10 (µl)
Vitesse d'injection	Normale
Température d'injection	40°C
Rampe de température de l'injecteur	200°C/min
Palier de température de l'injecteur	350°C pendant 10 min
Colonne capillaire - Rxi-5HT	
Phase	5% diphenyl/95% dimethyl polysiloxane
Longueur	30 m
Diamètre interne	0,32 mm
Epaisseur du film	0,10 µm
Programmation du four	
Température initiale du four	40°C pendant 5 min
Rampe de température n°1	5,0 °C/min
Palier de température n°1	50°C pendant 2 min
Rampe de température n°2	20°C/min
Palier de température n°2	380°C pendant 4 min
Gaz vecteur	Hélium
Débit de gaz	1 ml/min
Temps total du run	29 min 50 s
Détecteur - FID	
Température du détecteur	400°C

2.7.3.3. Calcul des concentrations et expression des résultats

La teneur d'un composé cible dans l'échantillon est calculée à partir de la formule suivante :

$$C_a = C_e \cdot V_e / B$$

Equation A.2-3

Avec C_a est la concentration du composé en $\mu\text{g.kg}^{-1}$ (échantillons solides) ou $\mu\text{g.L}^{-1}$ (pour les échantillons liquides), la concentration du composé cible dans l'extrait calculée à partir de la droite d'étalonnage ($\mu\text{g.mL}^{-1}$), V_e le volume final de l'extrait (en mL) et B la masse de l'échantillon (kg p.s.) pour les échantillons solide ou le volume (L) pour des échantillons liquides.

Le cas échéant, la concentration ainsi obtenue peut être corrigée en soustrayant le blanc de la méthode. La quantification est sans ambiguïté pour les PCB et les HAP individuels identifiés par des étalons et bien séparés dans les conditions chromatographiques utilisées mis à part pour le benzo[k]fluoranthène et le benzo[b]fluoranthène. Ces composés ne sont pas séparés dans les conditions chromatographiques et de spectrométrie de masse utilisées. Dans la pratique, pour les composés insuffisamment séparés et pour lesquels on dispose d'étalons purs, la quantification est effectuée en faisant la somme des réponses des ions de ces composés. Ainsi, ce sera le cas pour les composés benzo[k]fluoranthène et le benzo[b]fluoranthène, pour lesquels la concentration est communiquée par la somme des deux composés.

2.7.3.4. Fractionnement des Hydrocarbures

2.7.3.4.1. Extraction de la matière organique extractible

La matière organique extractible (MOE) a été extraite par ASE (cas des hydrocarbures totaux). L'extrait contenant les hydrocarbures est évaporé à sec sous courant d'azote. La MOE est pesée (microbalance Perkin-Elmer AD2Z), puis conservée à 4°C dans de l'heptane jusqu'au fractionnement.

2.7.3.4.2. Fractionnement de la MOE par CPI préparative

Les techniques de chromatographie d'adsorption préparative sur colonne sont les techniques séparatives les plus utilisées dans l'étude de la composition de la matière organique (bitumes, bruts et résidus pétroliers). La matière organique extraite (MOE) est fractionnée par chromatographie d'adsorption sur colonne mixte silice/alumine, en trois fractions : F1 (hydrocarbures saturés), F2 (hydrocarbures aromatiques), F3 (composés polaires), (Asia, 2012). Les phases stationnaires de silice et d'alumine sont pré-extraites au Soxhlet par du CH_2Cl_2 pendant 24 heures. Elles sont activées pendant 24 heures dans une étuve à 120°C. Puis chacune de ces phases subit une désactivation par l'ajout de 5 % d'eau distillée (m/m).

La totalité ou une partie de la MOE est fractionnée sur une colonne en verre (40 cm de longueur, 10 mm de diamètre interne) munie d'un réservoir de 250 mL, d'un robinet de téflon et bouchée en son extrémité par un morceau de coton de verre (lavé de la même manière que la silice et l'alumine), et remplie avec 8 g de silice en suspension dans l'hexane. Le gel est soigneusement tassé et les bulles d'air sont éliminées. Après 12 heures de repos, le remplissage de la colonne est terminé par l'ajout de 8 g d'alumine dans les mêmes conditions que la silice. Les adsorbants sont rincés avec 150 mL d'hexane. La MOE (50 mg maximum) dans l'heptane est déposée en tête de colonne. L'élution des composés est réalisée successivement par 30 mL de n-heptane puis 20 mL d'un mélange de n-heptane/CH₂Cl₂ (90/10 ; v/v) (fraction saturée : F1), ensuite par 40 mL d'un mélange de n-heptane/CH₂Cl₂ (80/20 ; v/v) (fraction aromatique : F2) et enfin par 40 mL d'un mélange de CH₂Cl₂/MeOH proportion (95/5 ; v/v) (fraction polaire : F3). Chaque fraction est concentrée à l'aide d'un évaporateur rotatif. Après avoir terminé l'évaporation du solvant sous un courant d'azote, les fractions sont pesées sur une microbalance (Mettler AE240). La somme des masses des fractions aliphatiques et aromatiques donne la teneur en hydrocarbures totaux (HCT). Les différentes fractions sont conservées au frais dans le dichlorométhane jusqu'à l'analyse qualitative et quantitative par CG/MS.

Des blancs ont été effectués entre chaque série de quatre échantillons et aucune contamination n'a été trouvée. La reproductibilité estimée sur des échantillons en trois exemplaires est supérieure à 90 %.

2.7.3.4.3. Appareillage et programmation de température

Le couplage CG/MS est constitué d'un spectromètre quadripolaire Perkin Elmer Automass interfacé avec un chromatographe Autosystem XL (Perkin Elmer). Les dimensions de la colonne capillaire (Elite 5 MS Perkin Elmer) sont 30 m x 0,25 mm x 0,25 µm. L'injecteur Programmed Split/Splitless (PSS) est à programmation de température (50°C à 250°C avec une rampe de 200°C/min, isotherme de 10 min) ce qui permet d'obtenir une meilleure sensibilité. L'injection en mode splitless et débit constant (1 mL.min⁻¹) est conseillée pour l'analyse de composés faiblement concentrés, voire à l'état de traces. L'ensemble du système est piloté par un ordinateur muni d'un logiciel de traitement des données « Automass ».

Les paramètres principaux de l'analyse sont résumés ci-dessous.

Tableau A.2-12 : Paramètres opératoires essentiels de l'acquisition en mode SIM des

GC-MS (Perkin Elmer)	Paramètres opératoires
Chromatographe avec passeur d'échantillons	
Injecteur	Type splitless
Volume injecté	1 (µl)
Vitesse d'injection	Rapide
Température d'injection	50°C
Rampe de température de l'injecteur	200°C/min
Palier de température de l'injecteur	250°C pendant 10 min
Colonne capillaire -Elite - 5MS	
Phase	5% diphenyl/95% dimethyl polysiloxane
Longueur	30 m
Diamètre interne	0,25 mm
Epaisseur du film	0,25 µm
Programmation du four	
Température initiale du four	40°C pendant 2 min
Rampe de température n°1	45 °C/min
Palier de température n°1	120°C
Rampe de température n°2	5°C/min
Palier de température n°2	295°C pendant 20 min
Gaz vecteur	Hélium
Débit de gaz	1 ml/min
Temps total du run	59 min 10 s
Détecteur - MS	
Energie d'ionisation en impact électronique	70 eV
Température de la source	240 °C
Température des quadripôles	150°C
Température de la ligne de transfert	295°C

Deux modes d'acquisition ont été utilisés pour les hydrocarbures. Le mode « Full Scan » (FS) qui permet d'obtenir un signal par un balayage continu et répété d'une gamme de masse spécifique (50 à 600 amu) et le mode SIM. Le tableau ci-après présente les m/z recherchés vs composés analysés.

Tableau A.2-13 : Masse/charge des hydrocarbures recherchés.

Hydrocarbures et leurs symboles	m/z
Alcanes linéaires et ramifiés	99; 183
Nor-hopanes (NH)	177
Terpanes tricycliques (t)	191
Terpanes tétracycliques (T)	191
Hopanes (H)	191
Stéranes (St)	217; 218
Stéroïdes triaromatiques (TA)	231
Stéroïdes monoaromatiques (MA)	253

2.7.4. Validation des méthodes analytiques

Pour valider les méthodes utilisées, nous avons suivi la norme NF T90-210 de mai 2009. Les essais ont pour objet de définir les performances d'une méthode d'analyse quantitative, employée dans un laboratoire, préférentiellement pour le domaine de l'analyse physico-chimique de l'eau. Deux protocoles sont proposés selon le type de méthode à évaluer :

Tableau A.2-14 : Récapitulatif des étapes à valider selon la norme NF T90-210.

Protocole 1 Méthode développée ou adaptée	Protocole 2 Méthode normalisée utilisée dans son domaine d'application
Fonction d'étalonnage	Fonction d'étalonnage
Limite de quantification	Limite de quantification
Rendements	Rendements
Interférences	
Exactitudes	

Selon le tableau présenté ci-dessus (Norme NF T90-210, 2009), nous nous situons dans le cas n°2 « Méthode normalisée utilisée dans son domaine d'application » puisque les méthodes sont extraites de différentes normes NF et sont adaptées au laboratoire. La norme fixe ainsi trois étapes à valider :

- la fonction d'étalonnage ;
- la limite de quantification ;
- le rendement.

Dans le cadre d'échantillons solides, il n'est pas conseillé de doper des sédiments (ou des sols) pour calculer les rendements d'extraction. Les extractions doivent être réalisées sur un matériau de

référence certifié. Nous disposons d'un CMR «(*Certified Material Reference* »), 1941 b – organics in marine sediment, NIST³⁷. Pour les échantillons liquides, la validation de la méthode utilisée a été effectuée par dopage des eaux à deux niveaux de concentration comme le prévoit la norme NF T90-210. Le résultat de la validation des méthodes est présenté dans le rapport de stage de François Vangioni effectué à l'INERI pendant une période de 6 mois de février à juillet 2011.

³⁷ NIST : National Institut of Standards and Technology

Annexe III
Analyses complémentaires
réalisées sur les sédiments
étudiés

Composés Organiques

Paramètres	Unités	N° CAS	Incertitude	Canal de Lens	Dunkerque	Evry	Nimy Blaton	Marseille
Composés Volatiles								
Dichlorométhane	mg.kg ⁻¹ p.s.	75-09-2	50%	<0.13	<0.08	<0.07	<0.11	<0.08
Trichlorométhane (Chloroforme)	mg.kg ⁻¹ p.s.	67-66-3	50%	<0.13	<0.10	<0.10	<0.11	<0.10
Tétrachlorométhane (Tétrachlorure de carbone)	mg.kg ⁻¹ p.s.	56-23-5	40%	<0.06	<0.05	<0.05	<0.05	<0.05
Trichloroéthylène	mg.kg ⁻¹ p.s.	79-01-6	45%	<0.06	<0.05	<0.05	<0.05	<0.05
Tétrachloroéthylène	mg.kg ⁻¹ p.s.	127-18-4	55%	<0.06	<0.05	<0.05	<0.05	<0.05
1,1-dichloroéthane	mg.kg ⁻¹ p.s.	75-34-3	40%	<0.13	<0.10	<0.10	<0.11	<0.10
1,2-dichloroéthane	mg.kg ⁻¹ p.s.	107-06-2	55%	<0.06	<0.05	<0.05	<0.05	<0.05
1,1,1-trichloroéthane	mg.kg ⁻¹ p.s.	71-55-6	40%	<0.13	<0.10	<0.10	<0.11	<0.10
1,1,2-trichloroéthane	mg.kg ⁻¹ p.s.	79-00-5	55%	<0.31	<0.20	<0.20	<0.26	<0.21
Somme des trichloroéthanes	mg.kg ⁻¹ p.s.			<0.44	<0.3	<0.3	<0.37	<0.31
Cis-1,2-dichloroéthylène	mg.kg ⁻¹ p.s.	156-59-2	50%	<0.13	<0.10	<0.10	<0.11	<0.10
Trans-1,2-dichloroéthylène	mg.kg ⁻¹ p.s.	156-60-5	45%	<0.13	<0.10	<0.10	<0.11	<0.10
Chlorure de vinyle	mg.kg ⁻¹ p.s.	75-01-4	50%	<0.03	<0.02	<0.02	<0.03	<0.02
1,1-dichloroéthylène	mg.kg ⁻¹ p.s.	75-35-4	35%	<0.13	<0.10	<0.10	<0.11	<0.10
Bromochlorométhane	mg.kg ⁻¹ p.s.	74-97-5	50%	<0.31	<0.20	<0.20	<0.26	<0.21
Dibromométhane	mg.kg ⁻¹ p.s.	74-95-3	55%	<0.31	<0.20	<0.20	<0.26	<0.21
Bromodichlorométhane	mg.kg ⁻¹ p.s.	75-27-4	45%	<0.31	<0.20	<0.20	<0.26	<0.21
Dibromochlorométhane	mg.kg ⁻¹ p.s.	124-48-1	45%	<0.20	<0.20	<0.20	<0.20	<0.20
1,2-dibromoéthane	mg.kg ⁻¹ p.s.	106-93-4	60%	<0.06	<0.05	<0.05	<0.05	<0.05
Tribromométhane (Bromoforme)	mg.kg ⁻¹ p.s.	75-25-2	55%	<0.31	<0.20	<0.20	<0.26	<0.21
Benzène	mg.kg ⁻¹ p.s.	71-43-2	40%	<0.05	<0.05	<0.05	<0.05	<0.05
Toluène	mg.kg ⁻¹ p.s.	108-88-3	45%	0.29	<0.05	<0.05	<0.05	<0.05
Ethylbenzène	mg.kg ⁻¹ p.s.	100-41-4	45%	<0.06	<0.05	<0.05	<0.05	<0.05
o - xylène	mg.kg ⁻¹ p.s.	95-47-6	45%	<0.06	<0.05	<0.05	<0.05	<0.05
m+p - xylène	mg.kg ⁻¹ p.s.	106-42-3	45%	<0.06	<0.05	<0.05	<0.05	<0.05
Styrène	mg.kg ⁻¹ p.s.	100-42-5	45%	<0.06	<0.05	<0.05	<0.05	<0.05
2,2-dichloropropane	mg.kg ⁻¹ p.s.	594-20-7		<0.31	<0.20	<0.20	<0.26	<0.21
1,1-dichloro-1-propène	mg.kg ⁻¹ p.s.	563-58-6		<0.13	<0.10	<0.10	<0.11	<0.10
1,2-dichloropropane	mg.kg ⁻¹ p.s.	78-87-5		<0.31	<0.20	<0.20	<0.26	<0.21
Cis-1,3-dichloro-1-propène	mg.kg ⁻¹ p.s.	10061-01-5		<0.31	<0.20	<0.20	<0.26	<0.21
Somme des 1-3-dichloropropènes	mg.kg ⁻¹ p.s.			<0.62	<0.4	<0.4	<0.52	<0.42

Paramètres	Unités	N° CAS	Incertitude	Canal de Lens	Dunkerque	Evry	Nimy Blaton	Marseille
Trans 1,3-dichloro-1-propène	mg.kg ⁻¹ p.s.	10061-02-6		<0.31	<0.20	<0.20	<0.26	<0.21
1,3-dichloropropane	mg.kg ⁻¹ p.s.	142-28-9		<0.10	<0.10	<0.10	<0.10	<0.10
Chlorobenzène	mg.kg ⁻¹ p.s.	108-90-7		<0.10	<0.10	<0.10	<0.10	<0.10
1,1,1,2-tétrachloroéthane	mg.kg ⁻¹ p.s.	630-20-6		<0.10	<0.10	<0.10	<0.10	<0.10
Somme des tétrachloroéthanes	mg.kg ⁻¹ p.s.			<0.41	<0.3	<0.3	<0.36	<0.31
Isopropylbenzène	mg.kg ⁻¹ p.s.	98-82-8		<0.10	<0.10	<0.10	<0.10	<0.10
Bromobenzène	mg.kg ⁻¹ p.s.	108-86-1		<0.10	<0.10	<0.10	<0.10	<0.10
n-propylbenzène	mg.kg ⁻¹ p.s.	103-65-1		<0.10	<0.10	<0.10	<0.10	<0.10
2-chlorotoluène	mg.kg ⁻¹ p.s.	95-49-8		<0.10	<0.10	<0.10	<0.10	<0.10
1,3,5-Triméthylbenzène	mg.kg ⁻¹ p.s.	108-67-8		<0.10	<0.10	<0.10	<0.10	<0.10
4-chlorotoluène	mg.kg ⁻¹ p.s.	106-43-4		<0.10	<0.10	<0.10	<0.10	<0.10
Somme des chlorotoluènes	mg.kg ⁻¹ p.s.			<0.2	<0.2	<0.2	<0.2	<0.2
Tert-butylbenzène	mg.kg ⁻¹ p.s.	98-06-6		<0.10	<0.10	<0.10	<0.10	<0.10
1,2,4-Triméthylbenzène	mg.kg ⁻¹ p.s.	95-63-6		<0.10	<0.10	<0.10	<0.10	<0.10
sec-butylbenzène	mg.kg ⁻¹ p.s.	135-98-8		<0.10	<0.10	<0.10	<0.10	<0.10
p-isopropyltoluène	mg.kg ⁻¹ p.s.	99-87-6		<0.10	<0.10	<0.10	<0.10	<0.10
1,3-dichlorobenzène	mg.kg ⁻¹ p.s.	541-73-1		<0.10	<0.10	<0.10	<0.10	<0.10
1,4-dichlorobenzène	mg.kg ⁻¹ p.s.	106-46-7		<0.10	<0.10	<0.10	<0.10	<0.10
n-Butylbenzène	mg.kg ⁻¹ p.s.	104-51-8		<0.10	<0.10	<0.10	<0.10	<0.10
1,2-dichlorobenzène	mg.kg ⁻¹ p.s.	95-50-1		<0.10	<0.10	<0.10	<0.10	<0.10
Somme des dichlorobenzènes	mg.kg ⁻¹ p.s.			<0.3	<0.3	<0.3	<0.3	<0.3
1,2-dibromo-3-chloropropane	mg.kg ⁻¹ p.s.	96-12-8		<0.31	<0.20	<0.20	<0.26	<0.21
Hexachlorobutadiène	mg.kg ⁻¹ p.s.	87-68-3		<0.10	<0.10	<0.10	<0.10	<0.10
1,2,4-trichlorobenzène	mg.kg ⁻¹ p.s.	120-82-1		<0.10	<0.10	<0.10	<0.10	<0.10
1,2,3-trichlorobenzène	mg.kg ⁻¹ p.s.	87-61-6		<0.10	<0.10	<0.10	<0.10	<0.10
Somme des trichlorobenzènes	mg.kg ⁻¹ p.s.			<0.51	<0.4	<0.4	<0.46	<0.41
Somme des Xylènes	mg.kg ⁻¹ p.s.			<0.12	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1
Trichlorofluorométhane (Fréon 11)	mg.kg ⁻¹ p.s.	75-69-4		<0.31	<0.20	<0.20	<0.26	<0.21
1-chloroéthane	mg.kg ⁻¹ p.s.	75-00-3		<2.0	<2.0	<2.0	<2.0	<2.0
1,3,5-trichlorobenzène	mg.kg ⁻¹ p.s.	108-70-3		<0.31	<0.20	<0.20	<0.26	<0.21
Ethane 1,1,2,2-tétrachloro	mg.kg ⁻¹ p.s.	79-34-5		<0.31	<0.20	<0.20	<0.26	<0.21
Méthane chloro	mg.kg ⁻¹ p.s.	74-87-3		<3.13	<2.00	<2.00	<2.64	<2.05
1,2,3-trichloropropane	mg.kg ⁻¹ p.s.	96-18-4		<3.13	<2.00	<2.00	<2.64	<2.05
Composés phénoliques								
2,3,4,5-tétrachlorophénol	mg.kg ⁻¹ M.S.	4901-51-3		<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1

Paramètres	Unités	N° CAS	Incertitude	Canal de Lens	Dunkerque	Evry	Nimy Blaton	Marseille
2,3,4,6-tétrachlorophénol	mg.kg ⁻¹ M.S.	58-90-2		<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1
2,3,4-trichlorophénol	mg.kg ⁻¹ p.s.	15950-66-0		<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1
2,3,5,6-tétrachlorophénol	mg.kg ⁻¹ p.s.	935-95-5		<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1
2,3,5-trichlorophénol	mg.kg ⁻¹ p.s.	933-78-8		<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1
2,3,6-trichlorophénol	mg.kg ⁻¹ p.s.	933-75-5		<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1
2,3-dichlorophénol	mg.kg ⁻¹ p.s.	576-24-9		<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1
2,4+2,5-dichlorophénol	mg.kg ⁻¹ p.s.			<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1
2,4,5-trichlorophénol	mg.kg ⁻¹ p.s.	95-95-4		<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1
2,4,6-trichlorophénol	mg.kg ⁻¹ p.s.	88-06-2		<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1
2,4-diméthylphénol	mg.kg ⁻¹ p.s.	105-67-9		<0.3	<0.3	<0.3	<0.3	<0.3
2,6-dichlorophénol	mg.kg ⁻¹ p.s.	87-65-0		<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1
2-chlorophénol	mg.kg ⁻¹ p.s.	95-57-8		<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1
2-méthylphénol	mg.kg ⁻¹ p.s.	95-48-7		<0.3	<0.3	<0.3	<0.3	<0.3
2-nitrophénol	mg.kg ⁻¹ p.s.	88-75-5		<0.5	<0.5	<0.5	<0.5	<0.5
3,4-dichlorophénol	mg.kg ⁻¹ p.s.	95-77-2		<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1
3,5-dichlorophénol	mg.kg ⁻¹ p.s.	591-35-5		<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1
3-chlorophénol	mg.kg ⁻¹ p.s.	108-43-0		<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1
3-méthylphénol	mg.kg ⁻¹ p.s.	108-39-4		<0.3	<0.3	<0.3	<0.3	<0.3
4-chlorophénol	mg.kg ⁻¹ p.s.	106-48-9		<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1
4-méthylphénol	mg.kg ⁻¹ p.s.	106-44-5		<1	<1	<1	1.4	<1
Pentachlorophénol	mg.kg ⁻¹ p.s.	87-86-5		<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1
Phénol	mg.kg ⁻¹ p.s.	108-95-2		0.36	0.16	0.14	0.15	0.44
Indice phénol (en C6H5OH)	mg.kg ⁻¹ p.s.			<0.7	<0.5	<0.5	<0.7	<0.5
Chloronitrobenzenes								
o-chloronitrobenzene	mg.kg ⁻¹ p.s.	88-73-3		<0.11	<0.07	<0.07	<0.11	<0.07
m-chloronitrobenzene	mg.kg ⁻¹ p.s.	121-73-3		<0.11	<0.07	<0.07	<0.11	<0.07
p-chloronitrobenzene	mg.kg ⁻¹ p.s.	100-00-5		<0.11	<0.07	<0.07	<0.11	<0.07
somme o/p-chloronitrobenzene	mg.kg ⁻¹ p.s.			<0.22	<0.14	<0.14	<0.22	<0.14
Pyréthrines								
Perméthrine cis	mg.kg ⁻¹ p.s.	54774-45-7		<0.11	<0.07	<0.07	<0.11	<0.07
Perméthrine trans	mg.kg ⁻¹ p.s.	51877-74-8		<0.11	<0.07	<0.07	<0.11	<0.07
Somme Perméthrines	mg.kg ⁻¹ p.s.			<0.22	<0.14	<0.14	<0.22	<0.14
Cypermethrine	mg.kg ⁻¹ p.s.	52315-07-8		<0.11	<0.07	<0.07	<0.11	<0.07
Deltamethrine	mg.kg ⁻¹ p.s.	52918-63-5		<0.11	<0.07	<0.07	<0.11	<0.07
Pesticides organochlorés								

Paramètres	Unités	N° CAS	Incertitude	Canal de Lens	Dunkerque	Evry	Nimy Blaton	Marseille
1,2,4,5 tetrachlorobenzene	mg.kg ⁻¹ p.s.			<0.22	<0.14	<0.14	<0.22	<0.14
Pentachlorobenzene	mg.kg ⁻¹ p.s.	608-93-5		<0.22	<0.14	<0.14	<0.22	<0.14
Benzène hexachloro	mg.kg ⁻¹ p.s.	118-74-1		<0.02	<0.01	<0.01	<0.02	<0.01
DDE p,p'	mg.kg ⁻¹ p.s.			<0.02	<0.01	<0.01	<0.02	<0.01
DDD p,p'	mg.kg ⁻¹ p.s.			<0.02	<0.01	<0.01	<0.02	<0.01
DDT o,p'	mg.kg ⁻¹ p.s.			<0.02	<0.01	<0.01	<0.02	<0.01
DDT p,p'	mg.kg ⁻¹ p.s.			<0.02	<0.01	<0.01	<0.02	<0.01
DDE o,p'	mg.kg ⁻¹ p.s.			<0.02	<0.01	<0.01	<0.02	<0.01
DDD o,p'	mg.kg ⁻¹ p.s.			<0.02	<0.01	<0.01	<0.02	<0.01
Somme DDT/DDE/DDD	mg.kg ⁻¹ p.s.			<0.12	<0.06	<0.06	<0.12	<0.06
Aldrine	mg.kg ⁻¹ p.s.	309-00-2		<0.02	<0.01	<0.01	<0.02	<0.01
Dieldrine	mg.kg ⁻¹ p.s.	60-57-1		<0.02	<0.01	<0.01	<0.02	<0.01
Endrine	mg.kg ⁻¹ p.s.	72-20-8		<0.02	<0.01	<0.01	<0.02	<0.01
Somme drines	mg.kg ⁻¹ p.s.			<0.06	<0.03	<0.03	<0.06	<0.03
HCH alpha	mg.kg ⁻¹ p.s.	5103-71-9		<0.02	<0.01	<0.01	<0.02	<0.01
HCH beta	mg.kg ⁻¹ p.s.	319-85-7		<0.02	<0.01	<0.01	<0.02	<0.01
Lindane	mg.kg ⁻¹ p.s.	58-89-9		<0.02	<0.01	<0.01	<0.02	<0.01
HCH delta	mg.kg ⁻¹ p.s.	319-86-8		<0.02	<0.01	<0.01	<0.02	<0.01
Somme HCH	mg.kg ⁻¹ p.s.			<0.08	<0.04	<0.04	<0.08	<0.04
Endosulfan alpha	mg.kg ⁻¹ p.s.	33213-66-0		<0.02	<0.01	<0.01	<0.02	<0.01
Endosulfansulfate alpha	mg.kg ⁻¹ p.s.	1031-07-8		<0.02	<0.01	<0.01	<0.02	<0.01
Chlordane alpha	mg.kg ⁻¹ p.s.	5103-71-9		<0.02	<0.01	<0.01	<0.02	<0.01
Chlordane gamma	mg.kg ⁻¹ p.s.	57-74-9		<0.02	<0.01	<0.01	<0.02	<0.01
Somme Chlordanes	mg.kg ⁻¹ p.s.			<0.04	<0.02	<0.02	<0.04	<0.02
Heptachlore	mg.kg ⁻¹ p.s.	76-44-8		<0.02	<0.01	<0.01	<0.02	<0.01
Heptachlore epoxyde	mg.kg ⁻¹ p.s.	1024-57-3		<0.02	<0.01	<0.01	<0.02	<0.01
Isodrine	mg.kg ⁻¹ p.s.	465-73-6		<0.02	<0.01	<0.01	<0.02	<0.01
Propachlore	mg.kg ⁻¹ p.s.	1918-16-7		<0.11	<0.07	<0.07	<0.11	<0.07
Trifluraline	mg.kg ⁻¹ p.s.	1582-09-8		<0.11	<0.07	<0.07	<0.11	<0.07
Pesticides Organo Phosphorés								
Dichlorvos	mg.kg ⁻¹ p.s.	62-73-7		<0.11	<0.07	<0.07	<0.11	<0.07
Diazinon	mg.kg ⁻¹ p.s.	333-41-5		<0.11	<0.07	<0.07	<0.11	<0.07
Chlorpyrifos-méthyl	mg.kg ⁻¹ p.s.	5598-13-0		<0.11	<0.07	<0.07	<0.11	<0.07
Parathion-méthyl	mg.kg ⁻¹ p.s.	298-00-0		<0.11	<0.07	<0.07	<0.11	<0.07
Fenitrothion	mg.kg ⁻¹ p.s.	122-14-5		<0.11	<0.07	<0.07	<0.11	<0.07

Paramètres	Unités	N° CAS	Incertitude	Canal de Lens	Dunkerque	Evry	Nimy Blaton	Marseille
Malathion	mg.kg ⁻¹ p.s.	121-75-5		<0.11	<0.07	<0.07	<0.11	<0.07
Chlorpyrifos-éthyl	mg.kg ⁻¹ p.s.	2921-88-2		<0.11	<0.07	<0.07	<0.11	<0.07
Fenthion	mg.kg ⁻¹ p.s.	55-38-9		<0.11	<0.07	<0.07	<0.11	<0.07
Parathion	mg.kg ⁻¹ p.s.	56-38-2		<0.11	<0.07	<0.07	<0.11	<0.07
Bromophos-méthyl	mg.kg ⁻¹ p.s.	2104-96-3		<0.11	<0.07	<0.07	<0.11	<0.07
Bromophos-éthyl	mg.kg ⁻¹ p.s.	4824-78-6		<0.11	<0.07	<0.07	<0.11	<0.07
Azinphos-ethyl	mg.kg ⁻¹ p.s.	2642-71-9		<0.11	<0.07	<0.07	<0.11	<0.07
Azinphos-methyl	mg.kg ⁻¹ p.s.	86-50-0		<0.11	<0.07	<0.07	<0.11	<0.07
Pyrazophos	mg.kg ⁻¹ p.s.	13457-18-6		<0.11	<0.07	<0.07	<0.11	<0.07
Pyrazophos	mg.kg ⁻¹ p.s.	24017-47-8		<0.11	<0.07	<0.07	<0.11	<0.07
Triazines								
Ametryne	mg.kg ⁻¹ p.s.	834-12-8		<0.05	<0.05	<0.05	<0.05	<0.05
Atrazine	mg.kg ⁻¹ p.s.	1912-24-9		<0.05	<0.05	<0.05	<0.05	<0.05
Cyanazine	mg.kg ⁻¹ p.s.	21725-46-2		<0.05	<0.05	<0.05	<0.05	<0.05
Desmetryne	mg.kg ⁻¹ p.s.			<0.05	<0.05	<0.05	<0.05	<0.05
Prometryne	mg.kg ⁻¹ p.s.	7287-19-6		<0.05	<0.05	<0.05	<0.05	<0.05
Propazine	mg.kg ⁻¹ p.s.	139-40-2		<0.05	<0.05	<0.05	<0.05	<0.05
Simazine	mg.kg ⁻¹ p.s.	122-34-9		<0.05	<0.05	<0.05	<0.05	<0.05
Terbutylazine	mg.kg ⁻¹ p.s.	5915-41-3		<0.05	<0.05	<0.05	<0.05	<0.05
Organoétain								
Dibutyltin	mg.kg ⁻¹ p.s.	14488-53-0		0.60	1.50	0.12	0.34	32.0
Monobutyltin (MBT)	mg.kg ⁻¹ p.s.	78763-54-9		0.51	0.41	0.12	7.20	7.80
Tetrabutyltin (TTBT)	mg.kg ⁻¹ p.s.	1461-25-2		<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	2.70
Tributyltin (TBT)	mg.kg ⁻¹ p.s.	688-73-3		0.38	6.70	0.13	0.61	67.0
Triphenyltin (TPhT, Fentin)	mg.kg ⁻¹ p.s.	668-34-8		<0.1	0.18	<0.1	<0.1	3.10
Phtalates								
Bisethylhexylphtalate	mg.kg ⁻¹ p.s.	117-81-7		67.0	<5	10	<5	<5
Butylbenzylphtalate	mg.kg ⁻¹ p.s.	85-68-7		<0.2	<0.2	<0.2	<0.2	2.5
Diethylphtalate	mg.kg ⁻¹ p.s.	84-66-2		<0.2	<0.2	<0.2	<0.2	<0.2
Diisobutylphtalate	mg.kg ⁻¹ p.s.	84-69-5		<0.5	<0.5	<0.5	<0.5	<0.5
Dimethylphtalate	mg.kg ⁻¹ p.s.	131-11-3		<0.2	<0.2	<0.2	<0.2	<0.2
Di-n-butylphtalate	mg.kg ⁻¹ p.s.	84-74-2		<0.5	<0.5	<0.5	<0.5	<0.5
Di-n-octylphtalate (DNOP)	mg.kg ⁻¹ p.s.	117-84-0		<0.2	<0.2	<0.2	<0.2	<0.2
Phtalates (somme)	mg.kg ⁻¹ p.s.			67.0	-	10	-	2.5

Composés Inorganiques

Paramètres	Unités	N° CAS	Incertitude	Canal de Lens	Dunkerque	Evry	Nimy Blaton	Marseille
Elements traces métalliques								
Arsenic	mg.kg ⁻¹ p.s.	7440-38-2	30%	11.2	16.2	5.31	22.3	70.7
Cadmium	mg.kg ⁻¹ p.s.	7440-43-9	15%	5.10	1.00	1.10	9.20	1.10
Chrome	mg.kg ⁻¹ p.s.	7440-47-3	15%	44.8	35.5	67.4	56.2	43.1
Cuivre	mg.kg ⁻¹ p.s.	7440-50-8	20%	437	98.6	179	165	1390
Nickel	mg.kg ⁻¹ p.s.	7440-02-0	10%	36.3	10.8	20.6	38.4	18.9
Plomb	mg.kg ⁻¹ p.s.	7439-92-1	15%	406	192	116	562	448
Zinc	mg.kg ⁻¹ p.s.	7440-66-6	15%	2780	273	645	2150	869
Baryum	mg.kg ⁻¹ p.s.	7440-39-3	15%	358	27.9	58.8	191	259
Antimoine	mg.kg ⁻¹ p.s.	7440-36-0		6.39	2.49	2.89	2.81	4.95
Molybdène	mg.kg ⁻¹ p.s.	7439-98-7		4.58	2.72	1.67	3.65	7.62
Sélénium	mg.kg ⁻¹ p.s.	7782-49-2		<10.1	<10.0	<10.0	<10.0	<10.0
Mercure après minéralisation	mg.kg ⁻¹ .s.	7439-97-6	25%	2.34	1.56	0.15	0.65	22.9
Bilan Carbone / Azote								
Azote nitreux (N-NO2-)	g.kg ⁻¹ p.s.							
Azote nitrique (N-NO3-)	g.kg ⁻¹ p.s.			<0,0015	<0,01	<0,008	<0,013	<0,009
Azote ammoniacal (N-NH4+)	g.kg ⁻¹ p.s.			1,898	0,085	0,126	0,171	0,018
Azote Organique (N orga)	g.kg ⁻¹ p.s.			9,542	1,825	1,804	4,229	1,592
Azote Total (N tot)	g.kg ⁻¹ p.s.			<11,455	<1,920	<1,938	<4,413	<1,619
Carbone Organique (C orga)	%			11,17	4,65	2,58	7,97	6,83
Rapport C/N Total	Calcu			>9,75	>24,22	>13,29	>18,06	>42,16
Rapport C/N Orga	Calcu			11,71	25,48	14,27	18,85	
Eléments minéraux majeurs								
Phosphore total (P2O5)	g.kg ⁻¹ p.s.			18,12	1,6	1,18	4,23	1,47
Potassium total (K2O)	g.kg ⁻¹ p.s.			2,44	4,19	2,15	3,06	4,01
Magnésium total (MgO)	g.kg ⁻¹ p.s.			6,54	10,86	2,33	6	29,22
Calcium total (CaO)	g.kg ⁻¹ p.s.			101,24	158,56	37,49	158,99	231,92
Sodium (Na2O)	g.kg ⁻¹ p.s.			0,99	17,69	0,15	0,42	24,85

Paramètres	Unités	N° CAS	Incertitude	Canal de Lens	Dunkerque	Evry	Nimy Blaton	Marseille
Oligo-éléments								
Bore (B)	mg.kg ⁻¹ p.s.			20,1	41,05	11,95	16,39	49,53
Manganèse (Mn)	mg.kg ⁻¹ p.s.			29195,66	26555,79	15432,67	35738,64	32559,32
Molybdène (Mo)	mg.kg ⁻¹ p.s.			255,16	277,6	98,56	538,95	251,78

Annexe IV
Coefficients de partage
obtenus pour les HAP et les
PCB pour les sédiments
étudiés

Coefficients de partage des Hydrocarbures Aromatiques Polycycliques (14) pour les cinq sédiments
étudiés

	Log K _{ow}	Marseille	Dunkerque	Lens	NB	Evry
Naphtalène	3,37	3,33	2,95	3,62	3,83	2,41
Acénaphthylène	4,07	4,12	3,61	4,23	4,15	3,38
Acénaphène	3,92	4,42	3,54	3,53	4,36	3,11
Fluorène	4,18	4,77	4,11	4,17	5,12	3,54
Phénanthrène	4,46	5,33	4,92	4,53	5,54	3,68
Anthracène	4,54	4,90	4,44	4,42	5,06	3,86
Fluoranthène	5,22	5,63	4,95	5,19	5,34	4,83
Pyrène	5,18	4,81	4,69	5,11	5,20	4,73
Chrysène	5,91	6,10	5,31	5,38	6,24	5,14
Benz [a]anthracène	5,61	6,19	5,18	5,74	6,01	4,77
Benzo[a]pyrène	6,04	6,07	6,31	6,35	7,10	5,98
Indeno[1,2,3-c,d]pyrène	6,75	7,43	7,21	7,35	7,65	6,98
Dibenz[a,h]anthracène	7,23	6,94	6,90	7,12	7,86	6,50
Benzo[g,h,i]pérylène	7	7,02	7,21	7,10	7,74	6,49

Coefficients de partage des Polychlorobiphényles (37) pour les cinq sédiments étudiés

Composé	Log K _{ow}	Marseille	Dunkerque	Lens	NB	Evry
PCB 16	5,16	4,43				
PCB 17	5,25	4,74	4,83	5,17	5,06	
PCB 18	5,24	4,53				
PCB 22	5,58	4,27				
PCB 28	5,67	5,14	5,25	4,90	5,04	4,35
PCB 32	5,44	4,67	5,21	4,95	4,64	
PCB 41	5,69	4,96	5,08	5,21	5,26	4,36
PCB 44	5,75	5,19		5,40		
PCB 47	5,85	4,89	5,61	5,41	5,29	4,53
PCB 48	5,78		5,15	5,16		4,16
PCB 52	5,84	5,25	5,28	5,50	5,58	4,50
PCB 56	6,11	5,46	6,08	6,09		
PCB 60	6,11	6,04	5,74	5,54	5,65	4,48
PCB 70	6,20	5,61	5,80	5,49	5,69	4,41
PCB 71	5,98	4,80		5,48		
PCB 74	6,20	5,29		5,59		
PCB 82	6,20	5,16				
PCB 87	6,29	5,10	5,91		5,89	4,85
PCB 95	6,13	5,25	5,61	5,39	5,21	4,71
PCB 101	6,38	5,86	6,13	6,07	6,03	5,13
PCB 110	6,48	4,95			6,16	
PCB 118	6,74	5,67	6,47	5,84	6,24	4,94
PCB 132	6,58	5,57	5,94	5,86	5,76	4,85
PCB 138	6,83	6,12	6,44	6,22	6,64	5,25
PCB 141	6,82	6,05	6,42	6,03	6,39	5,14
PCB 149	6,67	5,83	6,32	5,89	6,21	5,07
PCB 153	6,92	6,32	6,56	6,09	6,59	5,26
PCB 170	7,27	6,38		6,03		
PCB 171	7,11	6,34		6,10		5,55
PCB 174	7,11	6,43		6,50	6,58	5,65
PCB 178	7,14	7,03	6,41	6,55	6,35	5,63
PCB 179	6,73	5,76	6,33	5,89	6,32	5,82
PCB 180	7,36	7,11	7,08	6,56	6,76	5,91
PCB 183	7,20	7,13	6,66	6,54	6,19	5,53
PCB 187	7,17	6,10	6,85	6,37	6,79	5,95
PCB 201	7,62	6,69				
PCB 203	7,65	6,87				

Annexe V

Evolution des paramètres physico-chimiques des essais de percolation

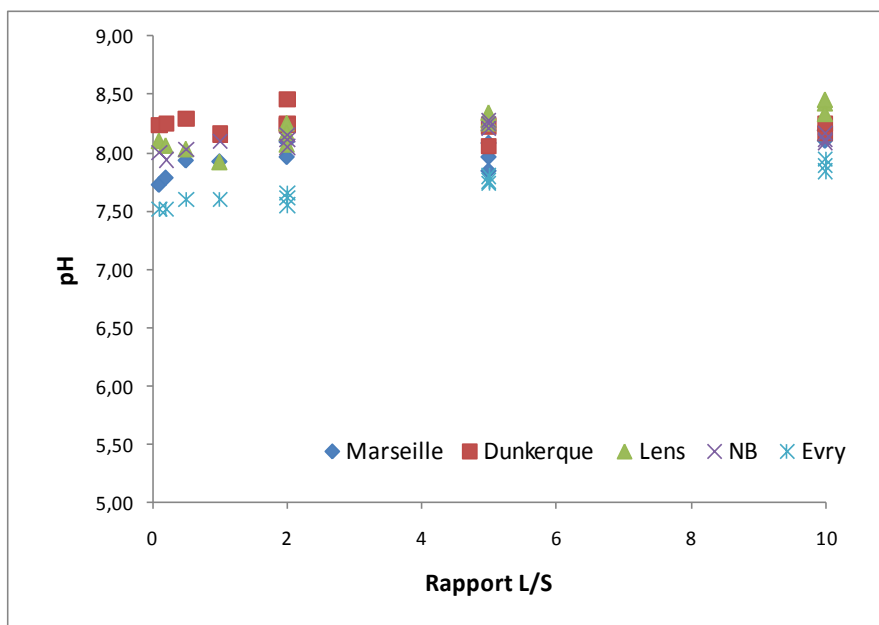


Figure A.5-1 : Evolution du pH dans les essais de percolation réalisés sur les sédiments frais.

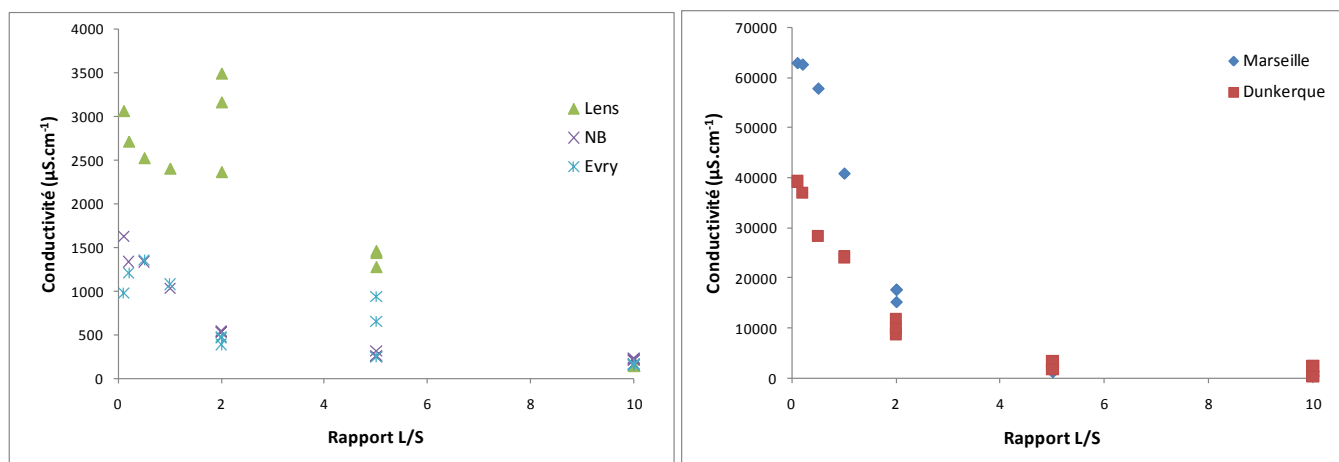


Figure A.5-2 : Evolution de la conductivité dans les essais de percolation réalisés sur les sédiments frais.

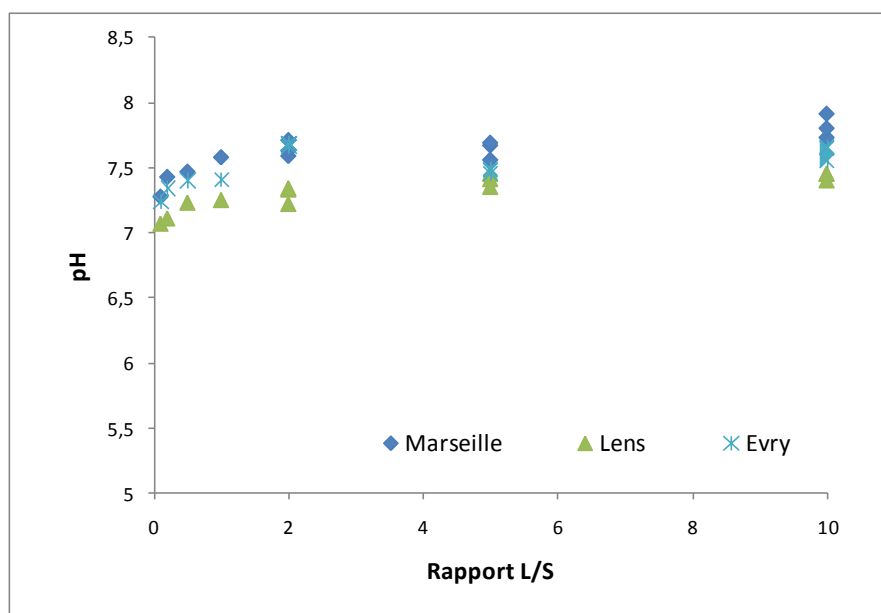


Figure A.5-3 : Evolution du pH dans les essais de percolation réalisés sur les sédiments vieillis.

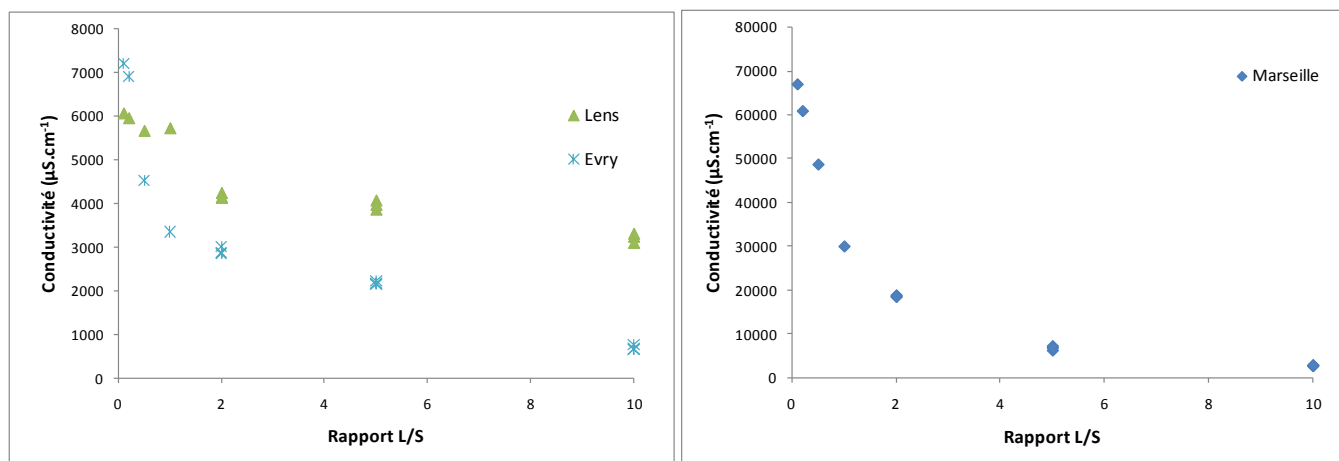


Figure A.5-4 : Evolution de la conductivité dans les essais de percolation réalisés sur les sédiments vieillis.

Chaque année, 65 millions de m³ de sédiments sont extraits par dragage des ports, des canaux, des rivières et des fleuves français. Ces matériaux sont souvent contaminés par des métaux lourds, pesticides et autres polluants organiques accumulés au cours du temps, et doivent être stockés à terre. La valorisation des sédiments contaminés selon divers scénarii est encadrée par des guides techniques et par la réglementation en vigueur. Ces guides proposent une méthodologie d'évaluation et des valeurs seuils protectrices pour la santé humaine et l'environnement, utilisant les teneurs totales en composé organique hydrophobe (COH). Ce travail évalue le comportement environnemental à long terme de sédiments contaminés et précise quels sont les paramètres et les mécanismes contrôlant la mobilité des polluants organiques, afin de passer d'une étude du danger à une évaluation du risque. Cinq sédiments marins, de canal et de bassin d'orage ont été suivis au laboratoire pendant 18 mois, et diverses méthodes de mesure des fractions solides, colloïdales et dissoutes ont été pratiquées. La matière organique des sédiments est hétérogène et possède une multitude de sites de sorption. La présence d'origine exogène de suie et de matières organiques condensées (Black Carbon) et d'hydrocarbures est responsable de la forte rétention des COH dans le sédiment (coefficients de partage K_d élevés et cinétiques de désorption très lentes). En phase solide, les PCB sont majoritairement adsorbés sur la phase matière organique condensée et la phase hydrocarbure, et près de 80% des HAP sont retenus sur la phase matière organique condensée. Les concentrations en contaminant dissous dans les eaux interstitielles ont été déterminées par échantillonnage passif (LDPE). Les résultats en phase liquide obtenus en lixiviation par lot et en percolation en colonne montrent, notamment pour les HAP, une vectorisation colloïdale importante (>80% et jusque > 99,9 % des HAP les plus lourds). Une méthode simple de mise en évidence de la fraction colloïdale des COH a été testée. Une modélisation à partir des coefficients de partage, même avec des estimations très fines, peut largement sous-évaluer le risque environnemental (facteur 1000) car la mobilité des COH au travers des colloïdes ou macromolécules dissoutes n'est pas prise en compte dans les modèles d'émission et de transport classiques. Dans l'étude d'un sédiment stocké à terre, l'émission de la matière organique dissoute devrait être mesurée par un essai de percolation au laboratoire, et la modélisation du transfert devrait être basée sur ce résultat.

Each year, 65 million m³ of sediment are removed by dredging of harbors, canals, rivers and French rivers. These materials are often contaminated with heavy metals, pesticides and other organic pollutants accumulated over time, and should be stored ashore. The re-use of contaminated sediments under various scenarii is supervised by technical guidelines and regulations. These guides offer an evaluation methodology and thresholds for protecting human health and the environment, using the total solid concentrations of hydrophobic organic compound (HOC). This work evaluates the long-term environmental behavior of contaminated sediments and precisely what are the parameters and mechanisms controlling the mobility of organic pollutants, to assess risk rather than hazard. Five marine, canal and storm basin sediments were monitored in the laboratory for 18 months, and various methods of measuring solid, colloidal and dissolved fractions were performed. The organic matter in sediments is heterogeneous and has a multitude of sorption sites. The presence of exogenous origin of soot and condensed organic matter (Black Carbon) and hydrocarbons is responsible for the high retention of HOC in the sediment (high partition coefficients K_d and very slow desorption kinetics). In the solid phase, PCBs are mainly adsorbed on condensed fraction of organic matter and on the hydrocarbon phase, and nearly 80 % of PAHs are retained on the condensed fraction of organic matter. The dissolved concentrations in the porewater were obtained by passive sampler (LDPE). The results obtained in the liquid phase in batch leaching and percolation column shows, particularly for PAHs, an important colloidal vectorization (> 80 % and up to > 99.9 % of the heaviest PAHs). A simple method for the detection of the colloidal fraction of COH was tested. Classical modeling of the dissolved phase by partition coefficients, even refined, may significantly under-estimate the environmental risk (factor up to 1000) because the mobility of COH through colloids or dissolved macromolecules is not taken into account in the conventional transmission and transport models. In the study of sediment stored on the ground, the issue of dissolved (colloidal) organic matter should be measured by a percolation test in the laboratory, and modeling of the transfer should be based on this result.